Aus dem Veterinär-chemischen Institut der Universität Berlin

Über Peri-Derivate des Naphthalins und seiner Hydrierungsprodukte

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Eingereicht von

Heinz Wäsche

aus Berlin-Friedenau

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 1936
Tag der Promotion: 14. Oktober 1936

Jena 1936

Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

427

Referenten: Prof. Dr. Leuchs
Prof. Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0013

A. Theoretischer Teil.

Unter den Naphthalin-Abkömmlingen kommt den peri-Derivaten eine besondere Rolle zu, wegen ihrer den ortho-Derivaten ähnlichen aber in mancher Beziehung doch auch naturgemäß von ihnen abweichenden Eigenschaften. So ist die Lacton- und Lactambildung bei peri-Naphthol- und Naphthylamincarbonsäuren und -sulfonsäuren für diese charakteristisch, und die Bildungsneigung und -festigkeit ist bei diesen Ringen zuweilen erstaunlich groß, z. B. beim Naphthostyril [1]), beim Naphthsulton [2]) usw.

Schon vor vielen Jahren haben *G. Schroeter* und *Roeßler* [3]) die Beeinflussung dieser Tendenzen durch halbseitige Hydrierung des Naphthalinringes zu untersuchen begonnen und z. B. gezeigt, daß peri-(1, 8)-Tetralylamincarbonsäure (Formel XXXIV) bei weitem nicht die Neigung zur Bildung eines Lactams hat wie peri-Aminonaphthoesäure (Formel XXXIII). Dies ist begreiflich aus dem Umstande, daß in der 1-Tetralylamin-8-carbonsäure die Amino- und Carboxylgruppe nicht mehr in einer Ebene liegen, wie es bei der 1, 8-Naphthylamincarbonsäure der Fall ist.

Aber noch in anderen Richtungen sind die peri-Derivate, die auch als 1, 3- oder meta-Abkömmlinge des als zehngliedrig betrachteten Ringsystems des Naphthalins anzusehen sind, von theoretischem und praktischem Interesse, besonders wenn sie nach dem *Schroeterschen* Verfahren katalytisch hydriert werden, worauf an den einzelnen Stellen noch näher einzugehen sein wird.

Von diesen Gesichtspunkten aus habe ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *G. Schroeter* das Studium von peri-Derivaten des Naphthalins und seiner Hydrierungsprodukte aufgenommen.

Ausgangsstoffe waren hierbei das peri-Dioxynaphthalin und das peri-Aminonaphthol. Beide Substanzen waren mir verhältnismäßig leicht zugänglich, da mir die *I. G. Farben-Industrie* technisches peri-Naphthsulton und technisches peri-Aminonaphtholchlorhydrat zur Verfügung stellte, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

---

1) B. **20**, S. 243 (1887).
2) A. **247**, S. 321 (1888).
3) B. **35**, S. 4218 (1902).

I. Umwandlungen des peri-Dioxynaphthalins.

Nach dem Verfahren von *G. Schroeter* [4]) geben α-Naphthole bei Druckhydrierung in Gegenwart nickelhaltiger Katalysatoren 5-Tetralone. Bei α-Naphthol selber ist dieser Verlauf nicht einheitlich, sondern es bildet sich zu 20—25% auch das phenolische 1-Tetralol. 1, 5-Dioxynaphthalin und 1, 5-Acetaminonaphthol liefern jedoch bei vorsichtiger Reduktion im wesentlichen nur 1-Oxy- [5]) bzw. 1-Acetamino-5-tetralon [6]). Für die Herstellung von 2-Oxy- und 3-Oxy-5-tetralon ist dieses Verfahren noch nicht angewendet worden, weil diese Phenolderivate des Tetralons auf anderen Wegen verhältnismäßig einfach zugänglich waren, z. B. das 2-Methoxy-5-tetralon durch Oxydation von 2-Methoxy-tetralin [7]), die 3-Derivate aus 5-Tetralon selbst durch Nitrieren usw. [8]). Es fehlen also nur noch die entsprechenden peri-Derivate.

Peri-Dioxynaphthalin läßt sich nun nach Reinigung durch Destillation besonders leicht katalytisch reduzieren und liefert glatt 1-Oxy-8-tetralon oder 8, 1-(5, 4)-Tetralonol (Formel II).

Schon die physikalischen Eigenschaften dieses Oxytetralons waren überraschend. Während die stellungsisomeren Oxy-5-tetralone (1, 5, 2, 5 u. 3, 5) ziemlich hohe Schmelzpunkte und Siedepunkte haben *), ist 1-Oxy-8-tetralon bei gewöhnlicher Temperatur ein leichtflüssiges Öl und siedet nur wenig höher als 1-Tetralol (Formel XIII) und etwa 60° niedriger als 1-Oxy-5-tetralon und 3-Oxy-5-tetralon. Auch siedet das freie peri-Tetralonol niedriger als sein Methyläther, während sonst freie Phenole erheblich höher als ihre Methyläther sieden. Weiterhin ist das peri-Tetralonol durch eine intensive Violettfärbung mit Eisenchlorid und durch in Wasser und Lauge schwer lösliche Natrium-Kalium- und Lithiumsalze ausgezeichnet. Die Isolierung und Reindarstellung dieses Oxyketons aus Gemischen ist daher ein sehr einfaches Verfahren.

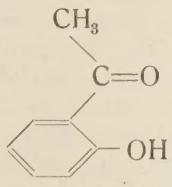
---

4) A. 426, S. 88 (1922).
5) Diss. Tiedemann, Berlin (1925).
6) Privatmitteilung von G. Schroeter.
7) Diss. Goertz, Berlin (1924), S. 17.
8) Diss. Laves, Berlin (1924), S. 34.

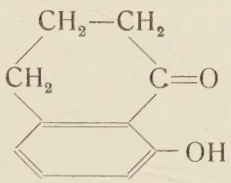
*) Im Vergleich seien die Konstanten der stellungsisomeren Tetralonole angeführt.

1—Oxy-8-tetralon F. +7° Kp_{15} 151°.
2—Oxy-8-tetralon F. 164° sublimiert b. 0,2 mm Hg b. 190—200°.
3—Oxy-8-tetralon F. 155° sublimiert b. 0,15 mm Hg b. 200—210°.
4—Oxy-8-tetralon F. 204° sublimiert b. 0,2 mm Hg b. 240—250°.

Die Messung der Molekularrefraktion und -dispersion gab recht hohe Exaltationen, steht aber in guter Übereinstimmung mit den Werten, die *v. Auwers* [9]) für analog gebaute Körper wie z. B. ortho-Oxyacetophenon ermittelt hat.

I 

o-Oxyacetophenon



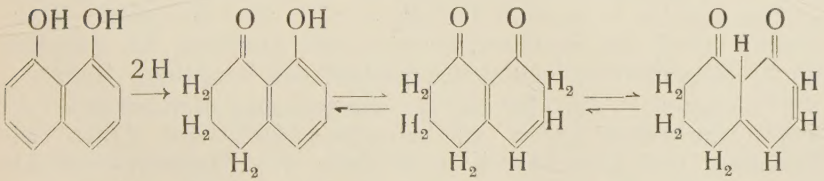
peri-Tetralonol II

Dies kommt durch folgende Zahlen deutlich zum Ausdruck:

	Mα	M_D	Mβ-Mα	Kp_{15}	Kp_{15} d. Methyläthers
I. E Σ	+1,16	+1,27	+84%	101°	127°
II. E Σ	+1,15	+1,26	+84%	151°	175°

I. ortho-Oxyacetophenon ; II. 8,1-Tetralonol.

Die Tabelle zeigt weiterhin, daß auch bei ortho-Oxyacetophenon und seinem Methyläther die gleiche Siedepunktsanomalie vorliegt, wie sie oben beim 8, 1-Tetralonol dargelegt wurde. *v. Auwers* hat seinerzeit eine chinoide Form der freien Phenole als Ursache dieser physikalischen Anomalien in Betracht gezogen [10]), eine Auffassung, die sich auch zwanglos auf das peri-Tetralonol übertragen läßt. Betrachtet man nämlich die Phenolgruppe als Enolform eines Ketons, so kann in dieser Form das 1-Oxy-8-tetralon als ein cyclisches 1, 3-Diketon aufgefaßt werden,



und wahrscheinlich sind es diese Desmotropiemöglichkeiten, welche die abnormen physikalischen Verhältnisse aber auch chemische Abweichungen hervorrufen.

9) A. **413**, S. 288 (1917).
10) A. **413**, S. 293 (1917).

Eigenartig ist in chemischer Beziehung zunächst folgende Umlagerung, die das 1-Oxy-8-tetralon erfährt. Wird nämlich der Methyläther des peri-Tetralonols zwecks Methoxylbestimmung mit Jodwasserstoffsäure gekocht oder das peri-Tetralonol selbst mit Phosphorsäure erhitzt, so erweist sich das zurückgewonnene Tetralonol als ein Isomerengemisch; neben dem 1-Oxy- befindet sich jetzt 3-Oxy-8-tetralon (Formel VI). Die Trennung des Gemisches gelingt, indem man die ätherische Lösung erschöpfend mit Bicarbonat oder Carbonat extrahiert, wobei nur 3, 8-(2, 5)-Oxytetralon der Ätherlösung entzogen wird. Indessen glaube ich nicht, daß dabei eine verschieden starke Basizität der beiden Phenolgruppen die Trennung ermöglicht, sondern daß die oben angegebene Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes des peri-Tetralonols dafür verantwortlich ist. — Die Identifizierung des 3, 8-(2, 5)-Oxytetralons war einfach, da es auch aus dem bekannten 2-Methoxy-5-tetralon leicht darzustellen ist[11]). Ich halte die Beobachtung dieser Isomerisierung für beachtenswert im Hinblick auf das Studium der Cholesterine, Gallenstoffe, Hormone, Saponine, natürlichen Cardicca, Wurmmittel usw., deren verwickelte Strukturformeln und Umwandlungen durch die Forschungen der letzten Jahre mehr und mehr geklärt werden und denen zufolge diese Körper heute zum großen Teil als Ketoderivate hydrierter, polycyclischer Ringsysteme angesprochen werden. Bei den teilweise starken Eingriffen in diese komplizierten Moleküle wird aber nach den von mir gemachten Erfahrungen zuweilen mit intramolekularen Atom- und Gruppenwanderungen zu rechnen sein, und man wird jenen zum Teil mit sehr kleinen Mengen oder kleinen Ausbeuten durchgeführten chemischen Strukturbestimmungen manchmal mit Vorsicht begegnen müssen.

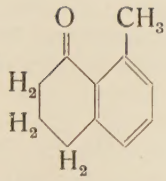
Übrigens glaube ich nicht, daß bei der Umlagerung des 1, 8- in das 3, 8-Oxytetralon einfach eine Verschiebung der Phenolgruppe aus der 1- in die 3-Stellung erfolgt, denn eine solche Wanderung stände als Einzelerscheinung ohne Analogon da. Vielmehr dürfte folgende Überlegung den Verlauf des Vorganges treffen.

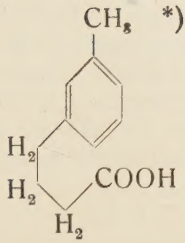
1-Oxy-8-tetralon ist als ein aromatisches Ketonderivat mit zwei ortho-Substituenten zu betrachten und wird daher, wie *Schroeter* und *Gluschke*[12]) z. B. beim 1, 4-Dimethyl-8-tetralon (Formel III) gezeigt haben, durch Erhitzen mit Mineralsäure zur entsprechenden Arylbuttersäure (Formel IV) aufgespalten.

---

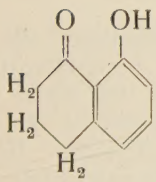
11) Diss. Schrader, Berlin (1933), S. 41.

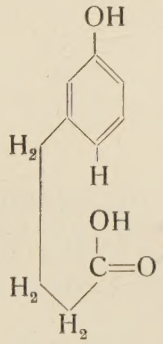
12) Hab. Dr. Gluschke, Berlin (1927), S. 155.

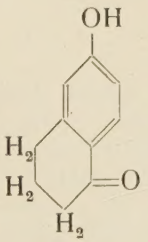
III 

IV 

Die Annahme einer solchen Aufspaltung des 8, 1-Tetralonols findet ihre weiteren experimentellen Stützen in der von *Klages* [13]) beobachteten Spaltung diorthosubstituierter Acetophenone usw. zu Essigsäure usw. und alkylierten Benzolen. Somit hat man in meinem Falle die Bildung von 1-Phenol-5-buttersäure (Formel V) zu erwarten. Ich nehme also an, daß diese Säure intermediär entsteht, daß sie aber bei Gegenwart der starken Mineralsäure alsbald durch Ringschluß unter Wasserabspaltung zwischen der Carboxylgruppe und dem zur Phenolgruppe para-ständigen Wasserstoffatom wieder ein Oxytetralon, 3-Oxy-8-tetralon (Formel VI), bildet **).



V 

VI 

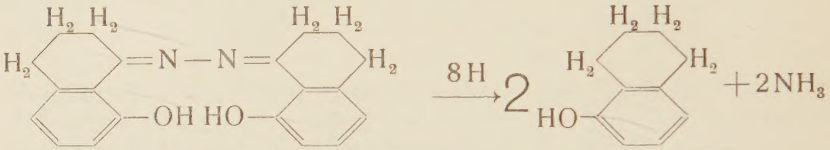
In anderen Richtungen wiederum verhält sich das 8, 1-Tetralonol wie ein normales Phenolketon: Es liefert einerseits glatt Phenoläther und -ester, wie 1-Methoxy-8-tetralon ($CH_3O(1)C_{10}H_9(8):O$), 1-Benzoxy- und 1-Acetoxy-8-tetralon

*) Der besseren Übersicht wegen ist die 4-Methylgruppe weggelassen, da sie auf den Vorgang ohne Einfluß ist.

13) B. **32**, S. 1552 (1899).

**) Durch neuere Untersuchungen im hiesigen Institut hat sich diese Annahme als zutreffend erwiesen.

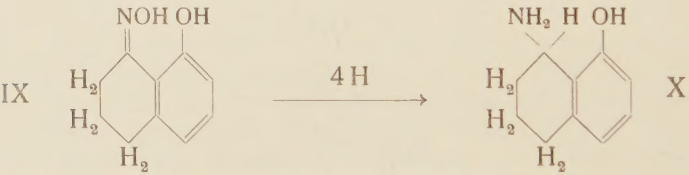
(C_6H_5CO- und $CH_3COO(1)C_{10}H_9(8):O$), andrerseits die üblichen Ketonderivate: ein Mono-Oxim (Formel IX), Mono-Azin (Formel VII) und Mono-Semicarbazon ($HO(1)C_{10}H_9(8):NNHCONH_2$). Das Azin (Formel VII) freilich bot eine Überraschung bei seiner katalytischen Reduktion. Es entstand nämlich 1-Tetralol (Formel VIII) und Ammoniak,



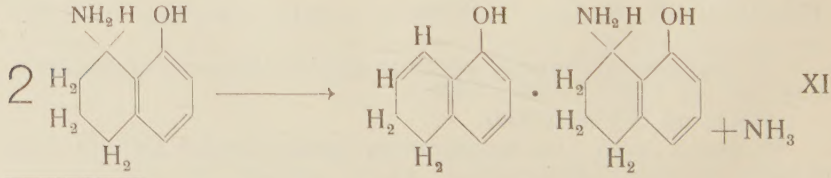
VII VIII

während 5-Tetralonazin $C_{10}H_{10}$=N—N=$C_{10}H_{10}$ bei gleicher Reduktion ziemlich glatt zwei Mole Tetralylamin $C_{10}H_{11}NH_2$ liefert [14]).

Reduziert man das Oxim des 8, 1-Tetralonols (Formel IX) mit Natriumamalgam, so erhält man zwar glatt 8, 1-(5, 4)-Aminotetralol (Formel X),



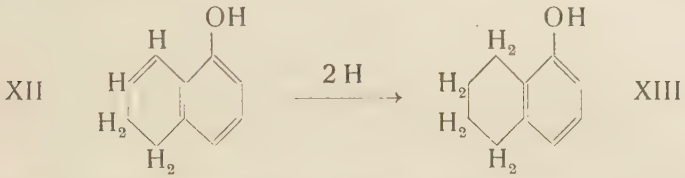
aber dieses Aminophenol ist bedeutend unbeständiger als das durchaus beständige 5-Tetralylamin und andere kernsubstituierte 5-Tetralylamine. Schon beim Kochen mit Alkohol und sogar auch Ligroin spaltet das 8, 1-(5, 4)-Aminotetralol zunächst ½ Mol. NH_3 ab, indem sich ein neuer, wohlkristallisierter Körper $C_{20}H_{23}O_2N$ bildet, dem auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen wahrscheinlich die Struktur eines verhältnismäßig beständigen Doppelmoleküls, gebildet aus einem Molekül Aminotetralol und einem Molekül 1-Oxydialin (Formel XI), zukommt.



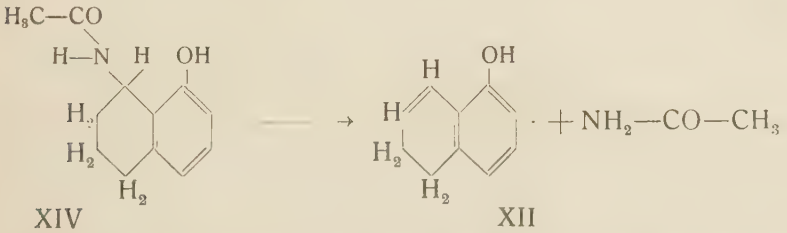
14) Privatmitteilung von G. Schroeter.

Bei weiterem Kochen spaltet diese Verbindung allen Stickstoff in Form von Ammoniak ab und gibt einen stickstoffreien, alkaliunlöslichen Körper, der freilich wegen seines mangelnden Kristallisationsvermögens nicht analysenrein erhalten wurde. Vermutlich handelte es sich jedoch bei diesem Körper um ein polymeres Oxydialin von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{10}O)_x$.

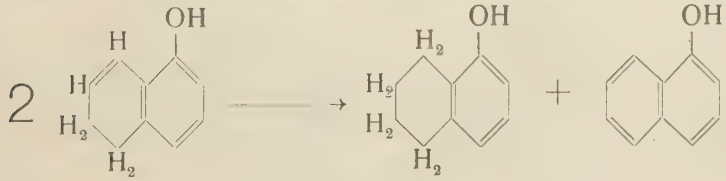
Jedenfalls klärt diese Beobachtung das oben dargelegte Ergebnis der katalytischen Reduktion des Azins des 8, 1-Tetralonols auf. Wahrscheinlich verläuft diese Reduktion in erster Phase unter Bildung von 8, 1-Aminotetralol normal. Dieses spaltet bei der Reaktionstemperatur aber Ammoniak ab, es entsteht Dihydronaphthol (1-Oxy-$\triangle_7$-dialin) (Formel XII); im Entstehungszustand wird dieses dann leicht zu 1-Tetralol (Formel XIII) weiter reduziert werden.



Mit diesen Überlegungen steht in Übereinstimmung, daß 8, 1-Acetaminotetralol (Formel XIV) beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Acetamid abspaltet und nicht wie Acetaminonaphthol s. w. u. unter Wasserabspaltung einen Oxazinring bildet.



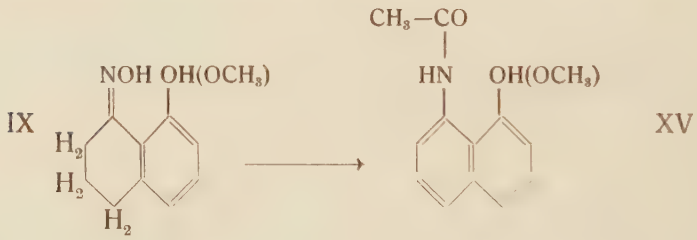
Aber auch hier erhält man nicht das 1-Oxydialin, sondern ein Gemisch von 1-Tetralol und 1-Naphthol, das durch Disproportionierung des 1-Oxydialins entstanden sein muß.



Die Methyläther des 8, 1-Aminotetralols und seines N-Acetylproduktes verhalten sich dagegen vollkommen normal, d. h. sie spalten nicht leicht Ammoniak ab. Wahrscheinlich ist also die freie Phenolgruppe für die eigentümliche Unbeständigkeit des 8, 1-Aminotetralols verantwortlich zu machen, was als ein neuer Beweis für die Beziehungen der in peri-Stellung zueinander befindlichen Keto- und Phenolgruppe anzusehen ist.

Aber noch in einer anderen Richtung zeigten die Derivate des peri-Tetralonols eine unerwartete Abnormität.

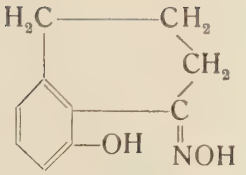
G. Schroeter [15]) und seine Mitarbeiter haben vor einiger Zeit angegeben, daß die Oxime des 5-Tetralons und seiner Derivate mit dem üblichen *Beckmannschen* Umlagerungsreagenz (Eisessig-Essigsäureanhydrid-Chlorwasserstoff) eine neue, die α-Naphthylaminumlagerung geben. Aus 5-Tetralonoxim entsteht α-Naphthylamin, aus 1- und 3-Nitro-5-tetralonoxim die entsprechenden Nitronaphthylamine usw. Das Oxim des peri-Tetralonols (Formel IX) und sein phenolischer Methyläther geben nun mit diesem Umlagerungsreagenz ebenfalls peri-(α_1, α_1)-Aminonaphthol bzw. dessen Methyläther in Form der Acetylderivate (Formel XV).

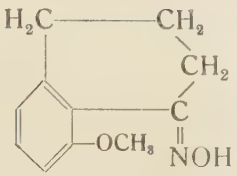


Ich erwartete dieses Resultat n i c h t. *G. Schroeter* hat nämlich an drei Beispielen gezeigt, daß die α-Naphthylaminumlagerung nicht, vielmehr n o r m a l e Beckmannsche Umlagerung (Lactambildung) dann eintritt, wenn sich in ortho-Stellung zur Oximgruppe ein Substituent befindet. Nun ist dies bei den Oximen des peri-Tetralonols und des peri-Tetralonolmethyläthers auch der Fall, wie folgende Formulierungen klar zum Ausdruck bringen *).

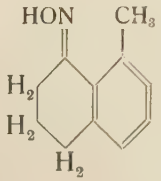
15) B. **63**, S. 1308 ff. (1930).

*) In einem Referat über die Schroetersche Arbeit im Chem.-Centralblatt (C. 1930 II, S. 729) ist fälschlich gesagt, daß Schr. die peri-Stellung der ortho-Stellung gleichwertig erachtet. Das ist ein Irrtum. Der Referent hat nicht erkannt, daß es sich dort nicht um peri-Stellung, sondern wirklich um ortho-Stellung handelt.

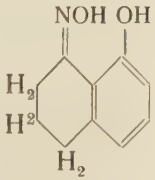




Auch habe ich oben dargelegt, daß die Umlagerung des 8, 1-Tetralonols zum 8, 3-Tetralonol auf einer intermediären Spaltung des ersteren zu 1, 3-Phenolbuttersäure beruhen müsse, verursacht durch diortho-Substitution des 8, 1-Tetralonols. Da also in obigen Fällen die Ablenkung der Umlagerung durch das Beckmannsche Reagenz in die normale Lactambildung nicht stattfindet, ziehe ich den Schluß, daß ortho-ständige Hydroxyl- und Methoxylgruppen einen solchen Einfluß nicht haben, sondern nur Kohlenwasserstoffreste wie in den von *Schroeter* beobachteten Fällen. Damit wäre die von *Schroeter* aufgestellte Gesetzmäßigkeit einzuschränken, soweit sie die Lactambildung aus 5-Tetralonen mit ortho-Substituenten betrifft. Weiteres Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiet wäre aber wünschenswert. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, daß durch die peri-Stellung eine besondere Beeinflussung der Oximgruppe vorliegt, etwa derart, daß die peri-ständige, phenolische Hydroxylgruppe das Oximhydroxyl anzieht und sich im *Hantzsch-Wernerschen* Sinne ein Syn-Oxim bildet. Mit dieser Annahme steht in Übereinstimmung, daß bei diesem Versuch, 8, 1-Tetralonolacetat in das Oxim zu verwandeln, mit eintretender Oximierung auch die Acetylgruppe abgespalten wird, was durch stereochemische Einflüsse zu erklären ist. Da nun die bisher untersuchten Oxime wahrscheinlich Anti-Oxime sind und keine Neigung gezeigt haben, sich in Syn-Oxime umzulagern, könnte dieser Konfigurationsunterschied eine plausible Erklärung für die Abweichung von der *Schroeterschen* Theorie sein.



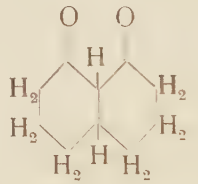
Anti - 1 - Methyl - 8 - Tetralonoxim gibt Lactamumlagerung.



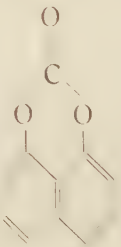
Syn - 1 - Oxy - 8 - tetralonoxim gibt α-Naphthylaminumlagerung.

Der Versuch, das peri-Tetralonol $C_{10}H_{10}O_2$ weiter mit nickelhaltigen Katalysatoren bei höherem Druck und höherer Temperatur zu einem peri-Dekaladion $C_{10}H_{14}O_2$ (Formel XVI) zu reduzieren, hatte das nicht ganz unerwartete Resultat, daß sich nicht dieses Dekaladion, sondern 1-Tetralol bildete. — Die cyclische Ketongruppe des peri-Tetralonols erwies sich angreifbarer als der aromatische Kern. — Nicht unerwartet war dieses Resultat deshalb, weil unter den gleichen Reduktionsbedingungen auch 5-Tetralon leicht zu Tetralin [16]) und 5, 1-Tetralonol leicht zu 1-Tetralol [17]) reduziert werden. Freilich ist in letzterem Falle das labile 1, 5-Dioxytetralin faßbar gewesen. Auch Beobachtungen von *Hückel* [18]) liegen in der gleichen Richtung.

Immerhin gab mir dieser negativ verlaufene Versuch zur Erlangung des theoretisch interessanten, hypothetischen Dekaladions (Formel XVI)

XVI 

Veranlassung zu einer Reihe weiterer Experimente. So stellte ich z. B. aus peri-Dioxynaphthalin das noch unbekannte cyclische Carbonat (Formel XVII) dar,

XVII 

in der Erwartung, daß vielleicht hieraus das entsprechende Dekalinderivat durch katalytische Reduktion erhältlich sein möchte. Es trat jedoch Abspaltung des verhältnismäßig locker gebundenen Kohlensäureesters aus diesem ringförmigen Kohlensäureester auf; z. T. erhielt ich auch den Ester unverändert zurück.

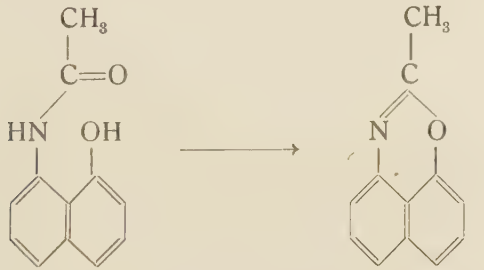
16) A. **426**, S. 83 (1922).
17) Diss. Tiedemann, Berlin (1925).
18) A. **502**, S. 104 (1933).

II. Umwandlungen des peri-Aminonaphthols.

In g n der mannigfachen Möglichkeiten der Umwandlung aromatischer Aminogruppen zog ich für meine weiteren Untersuchungen das peri-Aminonaphthol heran.

Da erfahrungsgemäß die N-Acetylderivate solcher Aminonaphthole sich besser reinigen und auch leichter katalytisch reduzieren lassen als die freien Amine, wurde das technische peri-Aminonaphtholchlorhydrat in seine Acetylverbindung, das peri-Acetaminonaphthol, verwandelt, welches mir schon als Umlagerungsprodukt des Oxims des 8, 1-Tetralonols (s. S. 10) zu Händen gekommen war. Im Besitze größerer Mengen, habe ich dieses Produkt nun eingehender untersuchen können.

Die Experimente zur Reinigung (Entgiftung) des rohen Acetaminonaphthols führten mich zu einer kritischen Studie über eine ältere Arbeit von *Fichter, Gageur* und *Kühnel* [19]), die sich auch mit dieser Substanz beschäftigt hat. Diese Autoren geben an, daß sich das peri-Acetaminonaphthol vorteilhaft durch Vakuumdestillation reinigen lasse; dabei haben sie aber übersehen, daß bei dieser Destillation Wasser abgespalten und ein cyclisches Oxazin des Naphthalins, peri-Naphthoxazin (Naphthylenmethyloxazin) (Formel XVIII), gebildet wird.



XVIII

Diese Reaktion ist leicht festzustellen, weil:

1. Das abgespaltene Wasser deutlich sichtbar wird,
2. das entstehende Produkt in Lauge unlöslich ist und
3. der Schmelzpunkt des Destillats erheblich herabgesetzt ist.

Vielleicht ist der Beobachtungsfehler der Autoren daraus erklärlich, daß peri-Naphthoxazin durch warmes Wasser, wenn das Wasser etwas Mineralsäure enthält, schon in der Kälte leicht wieder

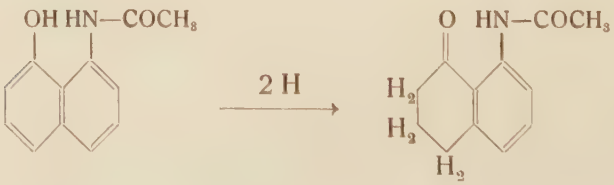
19) B. **39**, S. 3333 (1906); B. **42**, S. 4750 (1909).

zum peri-Acetaminonaphthol aufgespalten wird. Gegen verdünnte Lauge dagegen ist das Oxazin ziemlich beständig.

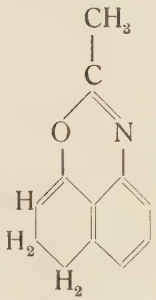
Andererseits geben *Fichter* und Mitarbeiter an, durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf das Acetaminonaphthol Halogenderivate des obigen Naphthoxazins erhalten zu haben, die gegen Alkali und Säuren sehr beständig sein sollen. Letztere Versuche habe ich nicht nachgeprüft, weil sich dies von meinem eigentlichen Thema zu weit entfernt hätte; ich muß aber darauf hinweisen, daß die von genannten Verfassern angegebene Säurebeständigkeit jener Halogenderivate des Naphthoxazins gegenüber der von mir beobachteten Säureunbeständigkeit des Grundkörpers, des peri-Naphthoxazins selber, zweifelhaft erscheint.

Die Empfindlichkeit des peri-Naphthoxazins gegen Mineralsäure ist so groß, daß sein Chlorhydrat, welches man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base erhält, schon beim Eintragen in kaltes Wasser in Acetaminonaphthol verwandelt wird; durch Eintragen des Chlorhydrates in verdünnte, kalte Lauge erhält man aber das Oxazin unverändert zurück.

So ergab sich aus meinen Versuchen eine ausgezeichnete Entgiftung des peri-Acetaminonaphthols, die auf anderem Wege nicht so leicht gelingt. Das rohe 1, 8-Acetaminonaphthol wird mehrmals im Vakuum destilliert, das Destillat (Oxazin) schließlich mit ganz schwach angesäuertem Wasser kalt digeriert und dann — gegebenenfalls nach Kristallisation aus Methanol — der katalytischen Reduktion nach dem *Schroeterschen* Verfahren zugeführt. Man erhält so in befriedigender Ausbeute 1, 8-Acetaminotetralon (Formel XIX).

XV  XIX

Dieses peri-Acetaminotetralon hat große Kristallisationstendenz und ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. In Äther gibt es mit Chlorwasserstoff kein schwerlösliches Chlorhydrat, behandelt man das Acetaminoketon aber mit Acetylchlorid, so fällt das in Äther schwerlösliche Chlorhydrat eines Oxazins von wahrscheinlich folgender Struktur aus (Formel XX).

XX 

Dieses peri-Dihydronaphthylenmethyloxazin ist aber gegen Wasser noch unbeständiger als das peri-Naphthoxazin. Unter vermindertem Druck ist es jedoch destillierbar und siedet etwa 40° niedriger als Acetaminotetralon.

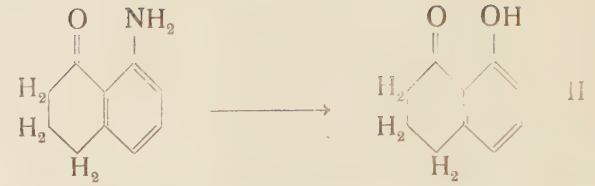
Durch saure Verseifung wird das peri-Acetaminotetralon, welches durch ein Semicarbazon als solches charakterisiert wurde, quantitativ in das ebenfalls prächtig kristallisierte und unzersetzt destillierbare peri-Aminotetralon (peri-Tetralonylamin) (Formel XXI) übergeführt.

Sonderbar war, daß aus dem freien peri-Aminotetralon mit den üblichen Ketonreagentien (Hydroxylamin, Semicarbazid) keine Derivate zu erhalten waren, obschon ich aus dem Acetaminoketon leicht ein Semicarbazon darstellen konnte. Auch die stellungsisomeren Aminoketone, wie 2, 8- und 3, 8-Aminotetralon, geben solche Derivate glatt. Hier scheint also wieder eine gegenseitige Beeinflussung der peri-ständigen Gruppen stattzufinden, wie sie beim peri-Tetralonol und seinen Abkömmlingen (s. w. o.) schon mehrfach darzulegen waren.

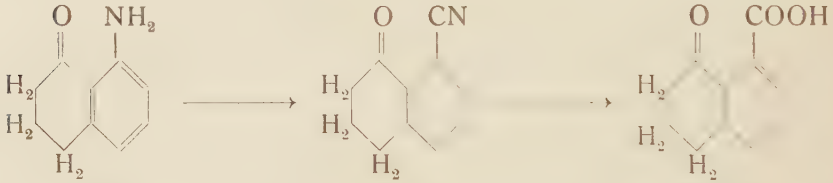
Vor dem peri-Aminonaphthol ist das peri-Aminotetralon außer durch seine größere Allgemeinbeständigkeit besonders auch dadurch ausgezeichnet, daß es sich besser diazotieren läßt als das Aminonaphthol, dessen Diazoverbindungen sehr labil sind [20]).

Diese auch technisch wichtig erscheinende Beobachtung (Azofarbstoffbildung usw.) war für meine Untersuchungen auf diesem Gebiet deshalb sehr förderlich, weil sich die Diazogruppe des peri-Aminotetralons leicht durch andere Gruppen ersetzen läßt. Wird z. B. die schwefelsaure Diazoniumlösung des peri-Aminotetralons auf etwa 70—80° erwärmt, so entsteht peri-Tetralonol, wodurch eine neue Verknüpfung der beiden Kapitel (I und II) meiner Arbeit gegeben ist (s. o. Umwandlung des Oxims des 8, 1-Tetralonols in peri-Acetaminonaphthol).

20) B. **39**, S. 3337 (1906); DRP. 55 464.

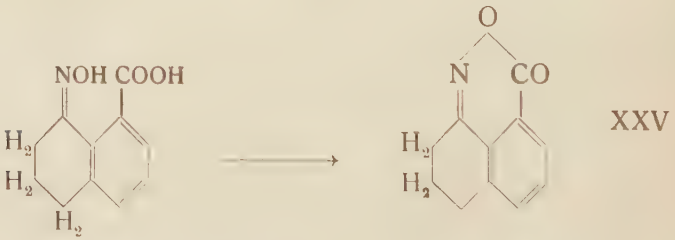
XXI 

Ebenso leicht wird das Diazoniumsalz des peri-Aminotetralons nach dem *Sandmeyerschen* Verfahren in 1, 8-Cyantetralon (Formel XXII) verwandelt, dessen Cyangruppe mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration quantitativ zur Carboxylgruppe verseift werden kann. Somit gelangt man leicht zur peri-Tetraloncarbonsäure (Formel XXIII).

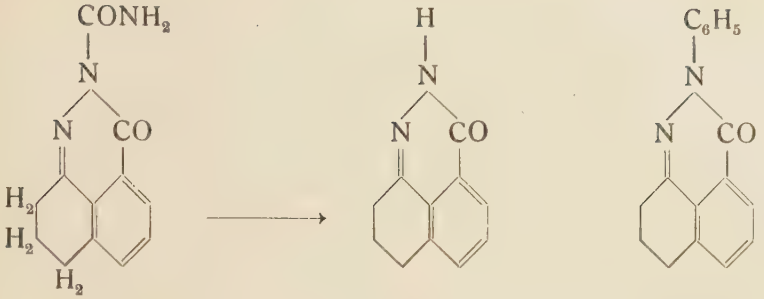


XXI XXII XXIII

Die peri-(8, 1)-Tetraloncarbonsäure zeigt die typischen Eigenschaften einer peri-Verbindung. Ihr leicht entstehendes Oxim (Formel XXIV) z. B. neigt stark zur Lactonbildung; das Azlacton der peri-Tetralonoximcarbonsäure (Formel XXV) bildet sich schon beim Ansäuern der Lösungen ihrer Salze mit verdünnter Säure.

XXIV  XXV

Genau so leicht entstehen mit Semicarbazid, Hydrazin und Phenylhydrazin anhydrische, cyclische Derivate, die ich in Analogie zu den Pyrazolonen Pyridazone benennen möchte, weil sie 6gliedrige, heterocyclische Ringe enthalten.



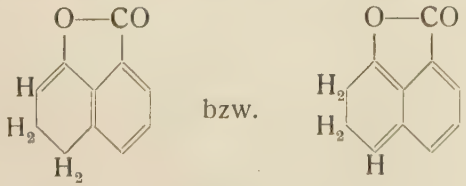
XXVI XXVII XXVIII

Auch der Name „Lactazame" ist anschaulich, und obige Formeln bezeichnen dann:

Lactazam der 8-Tetralonsemicarbazon-1-carbonsäure (XXVI)
Lactazam der 8-Tetralonhydrazon-1-carbonsäure (XXVII)
Lactazam der 8-Tetralonphenylhydrazon-1-carbonsäure (XXVIII).

Diese Pyridazone oder Lactazame haben ähnliche Eigenschaften wie die völlig substituierten Pyrazolone, wenn auch der hydrierte Kern des Tetralinrestes diese entsprechend modifiziert. Jedenfalls gelingt es ebensowenig wie bei den Pyrazolonen, den Lactazamring durch Erwärmen mit Alkalien wieder aufzuspalten. Bemerkenswert ist hier jedoch, daß sich das Lactazam der 8, 1-Tetralonsemicarbazoncarbonsäure leicht zu dem Azlactam der Tetralonhydrazoncarbonsäure verseifen läßt. Das letztere Lactazam ist in Natronlauge löslich, was bei dem Lactazam der peri-Tetralonphenylhydrazoncarbonsäure wegen Substitution der NH-Gruppe neben der CO-Gruppe nicht mehr der Fall ist (vgl. die Formeln XXVII und XXVIII).

Aber auch die Tetraloncarbonsäure selber wird durch kurzes Erwärmen mit Acetylchlorid in ein unzersetzt destillierbares, ungesättigtes Lacton, das nach *J. Thiele*[21]) als Crotolacton der peri-Tetraloncarbonsäure (Formel XXIX) zu bezeichnen wäre, übergeführt.

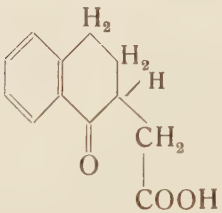


XXIX

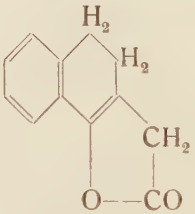
21) A. **347**, S. 132 (1906).

Dieses Crotolacton kann durch Erwärmen mit Alkali leicht wieder in 8, 1-Tetraloncarbonsäure zurückverwandelt werden.

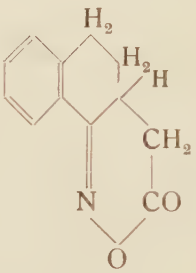
In diesen Beziehungen ähnelt die peri-Tetraloncarbonsäure der 5-Tetralon-6-essigsäure (Formel XXX) [22]). Diese gibt beim Kochen mit Acetylchlorid ebenfalls ein unzersetzt destillierbares, kristallinisches Crotolacton (Formel XXXI), und ihr Oxim bildet, wenn auch nicht so leicht wie die 8-Tetralonoxim-1-carbonsäure, gleichfalls ein inneres Anhydrid (Formel XXXII).



XXX

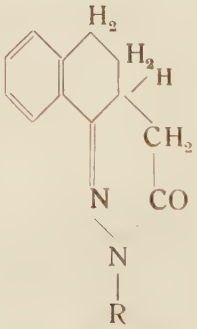


XXXI



XXXII

Danach dürfte voraussichtlich die 5-Tetralon-6-essigsäure mit den obenerwähnten Hydrazinderivaten in ähnlicher Weise reagieren, wobei Körper wie

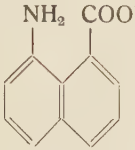


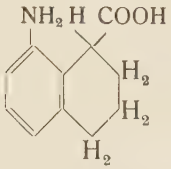
enststehen würden. Von diesen aus müßte man durch Methylierung zu entfernten Verwandten des Antipyrins kommen, was mir bei dem Lactazam der 8-Tetralonphenylhydrazon-1-carbonsäure nicht gelungen ist.

Im Plane meiner Arbeit interessiert mich die peri-Tetraloncarbonsäure noch besonders in folgender Hinsicht.

22) Gluschke, Archiv f. Tierheilkunde 64, S. 404 (1932). Diss. Buso, Berlin (1930), S. 27.

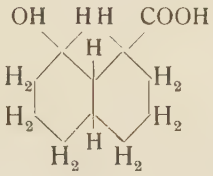
Wie eingangs schon erwähnt wurde, haben *G. Schroeter* und *Roeßler* l. c. gezeigt, daß sich peri-Aminonaphthoesäure (Formel XXXIII) durch Natriumamalgam ziemlich leicht zur 1, 8-Aminotetralincarbonsäure (Formel XXXIV) reduzieren läßt.

XXXIII 



XXXIV

Es war demnach möglich, daß die peri-Tetraloncarbonsäure durch gleiche Behandlung etwa 1, 8-Dekalolcarbonsäure (Formel XXXV) liefern würde,

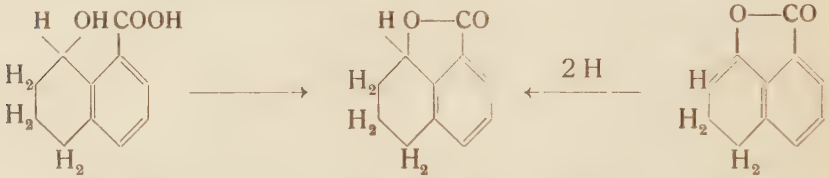
XXXV 

von der es freilich, wegen der in einer solchen Säure vorhandenen 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome und gar, wenn nach *Sachse-Mohr* noch die „Sessel- und Wannenformen" in Betracht gezogen werden, eine große Anzahl von Raumisomeren geben müßte. Diese Zahl würde sich sofort beträchtlich vermindern, wenn die bekannten Methoden zur Anwendung kommen würden, welche die sekundäre Alkohol- und Carboxylgruppe in Ketongruppen überführen, womit dann ein wichtiges Ziel meiner Arbeit — Herstellung eines peri-Dekaladions — erreicht sein würde. Aller Voraussicht nach wäre nämlich in einem solchen β-Diketon das meso-Wasserstoffatom 9 zunächst durch Natrium und dann durch Alkylgruppen und andere Reste ersetzbar, womit schließlich Modellkörper zu den meso-kohlenstoffalkylierten Naturstoffen zugänglich wären.

Die Durchführung dieser Versuche stieß jedoch auf Schwierigkeiten; es gelang mir nicht, z. B. mit Natriumamalgam selbst in der Siedehitze und mit großem Überschuß an Reduktionsmittel, den aromatischen Ring der Tetraloncarbonsäuree zu hydrieren, sondern die Reduktion blieb immer bei der peri-Tetralolcarbonsäure (Formel XXXVI) stehen.

Die gestellte Aufgabe der Perhydrierung wird vielleicht durch Verwendung eines großen Überschusses von Platin oder Palladium als Katalysator und Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur gelöst werden können. Dadurch würde aber das praktische Ziel, in Besitz größerer Mengen jener peri-Dekalolcarbonsäure zu gelangen, kaum erreichbar gewesen sein. Es wurde daher vorläufig von diesem Wege Abstand genommen.

Die 8, 1-Tetralolcarbonsäure erhielt ich aber mit wenig mehr als der berechneten Menge Amalgam schon in der Kälte quantitativ. Diese Säure gab schon beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt ein Lacton (Formel XXXVII), welches auch durch katalytische Reduktion aus dem oben besprochenen Crotolacton der 8, 1-Tetraloncarbonsäure erhältlich ist.



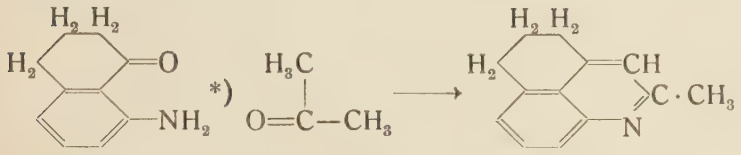
XXXVI XXXVII XXIX

Diese verhältnismäßig leichte Lactonbildung ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß es *Schroeter* und *Roeßler* nicht gelungen ist, aus 1-Amino-8-tetralincarbonsäure ein einfaches Lactam zu erhalten; es wird l. c. nur ein acetyliertes Lactam beschrieben. — In der 1, 8-Tetralolcarbonsäure steht nun die Carboxylgruppe im aromatischen, die Hydroxylgruppe im hydroaromatischen Kernteil, während in der *Schroeter-Roeßlerschen* Säure sich die Aminogruppe im aromatischen, die Carboxylgruppe aber im hydroaromatischen Kernteil befindet. Durch die verschiedenartige Stellung der Substituenten wird aber offenbar ein Unterschied in der räumlichen Anordnung der wasserabspaltenden Gruppen bedingt, welcher die Anhydrisierung im einen Falle erleichtert, im anderen Falle erschwert.

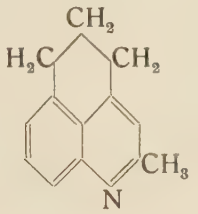
Da das Azlacton der Tetralonoximessigsäure und die Lactone der 5-Tetralon- bzw. 5-Tetralol-6-essigsäure sich als ausgezeichnet vermifug wirksam erwiesen haben [23]), dürften auch meine drei Lactone ähnlicher Art und auch die Lactazone und Lactazame wert sein, in dieser Richtung geprüft zu werden, eine Arbeit, die demnächst unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *Gluschke* im hiesigen Institut ausgeführt wird.

23) Archiv f. Tierheilkunde **65**, S. 202 (1932).

Diesen Lacton, Lactazon- und Lactazambildungen steht eine andere Gruppe von Ringbildungen des peri-Aminotetralons zur Seite, die Derivate eines neuartigen Ringsystems entstehen läßt. — Wird peri-Aminotetralon mit aliphatischen Ketonen bei Gegenwart von Alkali erwärmt, so entstehen Abkömmlinge des Chinolins, die ich peri-Trimethylenchinoline benenne. Mit Aceton z. B. bildet sich peri-Trimethylenchinaldin (Formel XXXVIII).

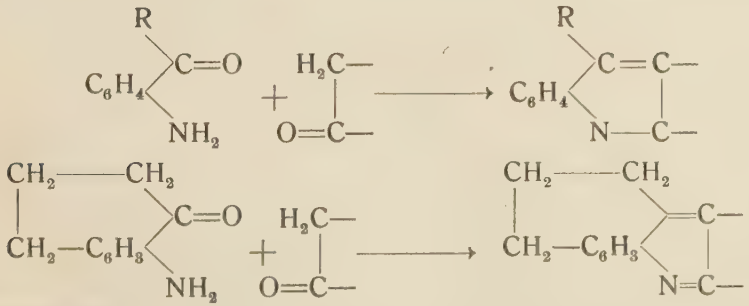


oder



XXXVIII

Damit tritt der *Friedländerschen* Kondensation [24]) *) von die Gruppe —CH_2—CO— enthaltenden Aldehyden und Ketonen mit ortho-Aminobenzaldehyd zu Chinolinen eine neue Analogie-Reaktion zur Seite, wie folgende Formulierung der Reaktionsschemata zeigt:



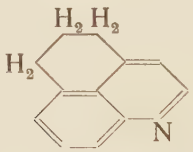
24) B. **16**, S. 1833 (1883).

*) Daß solche Kondensationen auch mit anderen aromatischen ortho-Aminoketonen gelingen, zeigen eine Reihe weiterer Arbeiten, z. B. Geigy-Königs B. **18**, S. 2406 (1885); Pfitzinger, Journ. f. prakt. Chemie **56**, S. 314 (1897), **38**, S. 582 (1888) usw.

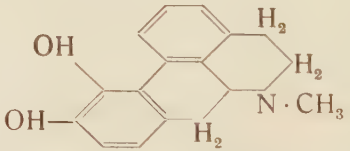
Die von mir aufgefundene Kondensation gelingt allerdings nur mit einfachen Ketonen, nicht mit Aldehyden und auch nicht mit Brenztraubensäure. Letztere geben mit peri-Aminotetralon schon ohne Alkalizusatz gelbe Niederschläge, deren Struktur ich nicht näher festgestellt habe, die aber offenbar für die Ringbildung ungeeignet ist.

Die peri-Trimethylenchinoline zeigen, obiger Strukturaffassung entsprechend, die Eigenschaften von Chinolinen. Sie sind also tertiäre Amine mit ausgesprochen basischem Charakter und geben mit Jodalkylen Salze von quartären Ammoniumbasen.

Eine gewisse strukturelle Verwandtschaft mit diesen Trimethylenchinolinen hat das bekannte Säureumwandlungsprodukt des Morphins, das Apomorphin. Freilich sind im Apomorphin die Wasserstoffatome anders verteilt, und es ist auch noch ein weiterer Benzolring angegliedert,

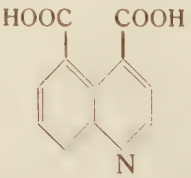


peri-Trimethylenchinolin



Apomorphin

immerhin ist jedoch soviel Ähnlichkeit vorhanden, daß das pharmakologische Studium der Trimethylenchinoline aussichtsreich erscheint. Weiterhin würde wahrscheinlich die Oxydation der peri-Trimethylenchinoline zur Spaltung des hydrierten Ringes führen und anhydridbildende Dicarbonsäuren der Chinolinreihe liefern,



deren Untersuchungen nach anderen Analogien gleichfalls pharmakologisches Interesse haben.

B. Experimenteller Teil.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Umwandlungen des peri-Dioxynaphthalins 25
1. 1, 8-Dioxynaphthalin 25
2. 1, 8-Dioxynaphthalincarbonat 25
3. Peri-Tetralonol und seine Derivate 26
a) 1-Oxy-8-tetralonol (peri-Tetralonol) 26
b) Salze des peri-Tetralonols 28
c) Äther und Ester des Tetralonols 28
α) 1-Methoxy-8-tetralon 28
β) 1-Benzoxy-8-tetralon 29
γ) 1-Acetoxy-8-tetralon 29
d) Ketonderivate des peri-Tetralonols 30
α) 1-Oxy-8-tetralonsemicarbazon 30
β) 1-Oxy-8-tetralonoxim 30
γ) 1-Methoxy-8-tetralonoxim 31
δ) 1-Acetoxy-8-tetralonoxim 31
ε) 1-Acetoxy-8-tetralonoximacetat 32
ζ) 1-Methoxy-8-tetralonoximacetat 32
η) 1-Oxy-8-tetralonazin und dessen Spaltungen 32
4. α-Naphthylaminumlagerung der Oxime des peri-Tetralonols 33
a) Umlagerung des 1-Acetoxy-8-tetralonoxims 33
b) Umlagerung des 1-Methoxy-8-tetralonoxims 34
5. 1-Oxy-8-tetralylamin und seine Umwandlungen 35
a) 1-Oxy-8-tetralylamin und seine Salze 35
b) Ammoniakabspaltungsprodukte des 1-Oxy-8-tetralylamins 36
c) 1-Oxy-8-acetaminotetralin und dessen Spaltung 38
d) 1-Methoxy-8-aminotetralin und 1-Methoxy-8-acetaminotetralin . . 38
6. Umlagerung des 1, 8-Tetralonols in 3, 8-Tetralonol 39
7. 1-Oxy-2, 4-dibrom-8-tetralon 40

II. Peri-Aminonaphthol und seine Umwandlungen 41
1. 1-Oxy-8-acetaminonaphthalin 41
2. Peri-Naphthoxazin 42
3. 1-Acetamino-8-tetralon und sein Anhydroprodukt (peri-$\triangle_7$-Dihydronaphthoxazin) 43

4. 1-Amino-8-tetralon (peri-Tetralonylamin) 44
5. Azofarbstoffe aus 1-Amino-8-tetralon 45
6. Umwandlung des peri-Tetralonylamins in peri-Tetralonol 45
7. Peri-Cyantetralon (1-Cyan-8-tetralon) 45
8. Peri-Tetraloncarbonsäure (8-Tetralon-1-carbonsäure) und ihr Anhydroprodukt (Crotolacton der peri-Tetraloncarbonsäure) 46
9. Oxim- und Hydrazonderivate der peri-Tetraloncarbonsäure 47
   a) Azlacton der peri-Tetraloncarbonsäure 47
   b) Lactazam der peri-Tetralonhydrazoncarbonsäure 48
   c) Lactazam der peri-Tetralonsemicarbazoncarbonsäure 48
   d) Lactazam der peri-Tetralonphenylhydrazoncarbonsäure 49
10. Reduktion der peri-Tetraloncarbonsäure 49
   a) 8-Tetralol-1-carbonsäure 49
   b) 8, 1-Tetralolcarbonsäurelacton 50
11. Kondensation des peri-Tetralonylamins mit Aceton und Acetophenon 50
   a) Peri-Trimethylenchinaldin 50
   b) Peri-Trimethylen-α-phenylchinolin 52

I. Umwandlungen des peri-Dioxynaphthalins.

1. 1, 8-Dioxynaphthalin [25]).

In eine Schmelze von 400 g Ätzkali (87%ig) und 100 ccm Wasser, die sich in einem eisernen Rührautoklaven unter Stickstoff befindet, werden bei 180° 100 g technisches Naphthsulton (97%ig) ziemlich rasch eingetragen. Dann wird die Schmelze 20 Minuten auf 225—235° erhitzt und nach Abkühlung auf etwa 180° auf ein Eisenblech ausgegossen. Der Schmelzkuchen wird in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge rauchender Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Dioxynaphthalin wird scharf abgesaugt, die Mutterlauge mit Äther extrahiert, in dem dann der Filterrückstand gelöst wird. Die Ätherlösung wird mit kleinen Mengen Soda und dann mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und durch Schütteln mit Tierkohle gereinigt. Dann wird der Äther abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Zwischen 165 und 180° gehen 46,0 g Dioxynaphthalin über. F. 138°. Das Produkt ist von schwachgelber Farbe. Die Ausbeute beträgt 61% der Theorie.

Für die Erreichung der Ausbeute ist bei der Alkalischmelze die Einhaltung der angegebenen Zeit und Temperatur sehr wesentlich, wie ein genaues Studium von Schmelzproben ergab.

2. 1, 8-Dioxynaphthalincarbonat.

8 g (50 MM.) peri-Dioxynaphthalin werden in 40 ccm 10%iger Natronlauge unter Luftabschluß durch Kohlensäure kalt gelöst. Unter mechanischer Rührung und Eiskühlung läßt man dazu 35 ccm einer 14,4%igen Toluol-Phosgenlösung anfangs ziemlich lebhaft und gegen Ende der Reaktion langsamer eintropfen. Wenn das Gemisch saure Reaktion annimmt, wird der Versuch abgebrochen. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute an peri-Dioxynaphthalincarbonat $(C_{10}H_6\begin{matrix}(1)—O\\(8)—O\end{matrix}\!\!>CO)$ 4,35 g. F. 132—134°. Das cyclische Carbonat läßt sich gut aus Benzol-Ligroin umkristallisieren und schmilzt nach zweimaliger Ausführung scharf bei 136—137°; durch Vakuumsublimation (Außent. 170°, Druck 15 mm Hg) kann es weiter gereinigt werden, wobei der Schmelzpunkt konstant bleibt.

Die getrocknete Toluollösung hinterläßt niedriger schmelzende Produkte (4,5 g, F. 90—95°), die noch ansehnliche Mengen peri-Dioxynaphthalin enthalten. Beim Verreiben und Waschen mit Äther

25) Erdmann, A. **247**, S. 357 (1888).

geht letzteres in Lösung, und es hinterbleiben noch 3,1 g cyclisches Carbonat. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin ist auch dieses Produkt rein. Lange, stäbchenförmige Prismen, F. 136—137°. Ausbeute insgesamt 80% der Theorie an cyclischem Carbonat.

Das Produkt ist schwerlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin, leicht in warmem Benzol. Durch Behandeln mit Alkalien oder heißem Wasser, sowie durch Kochen mit verdünnter Säure spaltet sich das cyclische Carbonat wieder in seine Komponenten.

CO_2-Bestimmung: 0,2108 g Substanz wurden mit carbonatfreier Lauge verseift, angesäuert und die entstehende Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen. 0,2116 g $BaCO_3$.

Ber. f. $C_{11}H_6O_3$, $CO_2 = 23{,}66\%$; gef. 22,38%.

CH-Bestimmung: 0,1531 g Substanz gaben 0,3990 g CO_2 und 0,0451 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_6O_3$,	$C = 70{,}96\%$ u.	$H = 3{,}23\%$.
Gef.	71,07%	3,30%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast. 0,0162 g Substanz gaben in 0,1622 g Campher gelöst eine Depression von 22,2°.

Ber. f. $C_{11}H_6O_3$, Mol = 186; gef. = 184.

Versuche, das cyclische Carbonat katalytisch zu hydrieren, verliefen auch unter energischen Bedingungen ergebnislos. Entweder trat Abspaltung des CO-Restes ein oder das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

3. Peri-Tetralonol und seine Derivate.

a) 1-Oxy-8-Tetralon (peri-Tetralonol, Formel II).

In 100 g eines frisch aus „entgiftetem" Naphthalin dargestellten Tetralin-Nickelkatalysatorgemisches werden 16 g (100 MM.) reines 1, 8-Dioxynaphthalin gegeben und bei 120—135° unter 15 bis 8 atü Wasserstoffdruck im Autoclaven reduziert. Nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff verlangsamt sich die Reaktion so stark, daß ein deutlicher Haltepunkt zu beobachten ist. Man filtriert vom Katalysator ab, verdünnt mit 50 ccm Äther und digeriert mit 9 g 46%iger Natronlauge, wodurch das peri-Tetralonol als schwerlösliches, gelbliches Natriumsalz ausgeschieden wird. Das Natriumsalz wird abgesaugt, mit Äther gewaschen. Dann wird das Salz mit 75 ccm 2-n Salzsäure zerlegt und das ausgeschiedene 8, 1-Tetralonol in Äther aufgenommen. Man trocknet mit Calciumchlorid, reinigt mit Tierkohle und fraktioniert den Ätherrückstand. Zwischen 150 und 156°, 14 mm Hg, gehen 12,8 g Tetralonol als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die nach

wiederholter Destillation farblos wird. In einer Kältemischung kann man das Produkt zum Erstarren bringen. Es zeigt dann den Schmelzpunkt +7°. Ausbeute 79% der Theorie. Der Siedepunkt des reinen 8, 1-Tetralonols ist unter 15 mm Druck 151°. Mit Eisenchlorid gibt das Keton in alkoholisch-wäßriger Lösung eine charakteristische, tiefviolette Färbung.

Für den guten Erfolg der Reduktion muß das Dioxynaphthalin sorgfältig katalysatorgiftfrei gemacht werden, was durch mehrmalige Hochvakuumdestillation erreicht wird. Aus der Tetralinmutterlauge konnte ich kein anderes Produkt isolieren.

CH-Bestimmung: 0,0758 g Substanz gaben 0,2064 g CO_2 und 0,0416 g H_2O.

Ber. f. $C_{10}H_{10}O_2$, C = 74,07%; H = 6,17%.
Gef. 74,26% u. H = 6,14%.

Für die Refraktions- und Dispersionsbestimmung wurde das 8, 1-Tetralonol nochmals über das Azin gereinigt.

Spez. Gew. $d^{27}/_4 = 1{,}1740$; $d^{22}/_4 = 1{,}1775$; ber. $d^{21{,}2}/_4 = 1{,}1780$

$t = 21{,}2°$ { $n\alpha = 1{,}57\ 843$; $n\beta = 1{,}60\ 609$; $n_D = 1{,}58\ 563$
$n\alpha = 1{,}57\ 807$; $n\beta = 1{,}60\ 573$; $n_D = 1{,}58\ 527$

	$M\alpha$	$M\beta$	M_D	$M\beta - M\alpha$
Ber. f. $C_{10}H_{10}O''O'F_3$,	43,82	44,78	44,11	0,96
Gef.	45,69	47,46	46,16	1,77
	45,67	47,44	46,13	1,77
EM	+1,86	+2,67	+2,04	+0,81
$E\Sigma$	+1,15	+1,65	+1,26	+84%

Wiederholte Bemühungen, die unter Ketonbildung verlaufende Reaktion des einen Naphthalinkernes auch auf den anderen zu übertragen, um somit ein β-Diketon, peri-Dekaladion, darzustellen, waren erfolglos. — Versucht man nämlich durch Verschärfung der Bedingungen eine Perhydrierung zu erreichen, so ergibt sich, daß die gebildete Ketogruppe selbst unter Abspaltung von Wasser reduziert wird, und man erhält α-Tetralol. Dieses entsteht zuweilen sogar als unerwünschtes Nebenprodukt und kann dann auf Grund der Schwerlöslichkeit des Tetralonolnatriums durch Waschen des Salzgemisches mit verdünnter Natronlauge entfernt werden. — Eine Hochdruckreduktion ergab, wie erwartet, ein Isomerengemisch von α-Dekalolen.

b) Salze des peri-Tetralonols.

8,1 g (50 MM.) reines peri-Tetralonol werden in Äther gelöst und mit der berechneten Menge 46%iger Natronlauge versetzt. Nach längerem Schütteln wird das ausgeschiedene, gelbliche Natriumsalz abgesaugt und mit Alkohol-Äther (1:3) gewaschen. Ausbeute: 12,4 g. Im Vakuum 4 Stunden bei 80° getrocknet, 9,4 g. Theorie 9,2 g. In größerer Menge ist es schwer, das Salz völlig trocken zu bekommen, weil es in der Hitze langsam hydrolisiert wird. Aus konzentrierter Natronlauge läßt sich das Salz umkristallisieren und kristallisiert dann in derben, gelben Schuppen. Schwerlöslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Für die Analyse wurde ein mit einem Unterschuß von Lauge dargestelltes und sorgfältig gewaschenes Präparat ohne weitere Umkristallisation verwendet.

0,2310 g Substanz gaben nach vierstündigem Trocknen bei 90° 0,0387 g Wasser ab.

Ber. f. $C_{10}H_9O_2Na \cdot 2H_2O$, $H_2O = 16{,}36\%$; gef. 16,75%.

0,2117 g Substanz gaben 0,0840 g Na_2SO_4.

Ber. f. $C_{10}H_9O_2Na$, $Na = 12{,}50\%$; gef. 12,85%.

Die etwas abweichenden Analysenresultate sind durch teilweise Hydrolyse des wasserhaltigen Salzes bei höherer Temperatur bedingt.

Das Kaliumsalz und das Lithiumsalz des peri-Tetralonols lassen sich auf die gleiche Weise wie das Natriumsalz darstellen. Sie sind auch gelblich und in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Die Kristallwasserbestimmung ergab ebenfalls zwei Kristallwasser. An der Luft scheint das Kaliumsalz unbeständiger als die anderen Salze zu sein. Schon nach kurzer Zeit tritt Verfärbung ein. Titration des Lithiumsalzes (im Vakuum bei 20° getrocknet): 0,0697 g Substanz brauchten 3,4 ccm n/10 Salzsäure.

Ber. f. $C_{10}H_9O_2Li \cdot 2H_2O$, Mol = 203,94; gef. 205.

c) Äther und Ester des Tetralonols.

α) 1-Methoxy-8-tetralon.

9,7 g (50 MM.) trockenes Natriumsalz des peri-Tetralonols werden im Bombenrohr mit 10 ccm Brommethyl 4 Stunden auf 70° erhitzt. Es tritt bald Reaktion ein, wobei sich die Lösung braun färbt. Das überschüssige Brommethyl wird abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und das entstandene Natriumbromid abgetrennt. Dann wird die ätherische Lösung mit wenig 46%iger Natronlauge versetzt, um etwa vorhandenes 1-Oxy-8-tetralon zu entfernen (es wurden 0,27 g Natriumsalz isoliert). Die gewaschene

und getrocknete Lösung wird fraktioniert. Bei 172—173°, Druck 14 mm Hg, gehen 7,9 g reines Methoxytetralon über, F. 41°. Ausbeute: 90% der Theorie. Aus Petroläther 1:15 kann das 1-Methoxy-8-tetralon umkristallisiert werden. Breite, tafelförmige Prismen, F. 42°. Leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin.

Methoxylbestimmung: 0,1956 g Substanz gaben nach Herzig-Zeisel 0,2599 g AgJ.

Ber. f. $C_{11}H_{12}O_2$, CH_3O = 17,61%; gef. = 17,56%.

Die Aufarbeitung der HJ-Spaltung gibt neben 8, 1-Tetralonol 2-Oxy-5-tetralon (8, 3-Tetralonol).

β) 1-Benzoxy-8-tetralon.

0,46 g (2,5 MM.) trocknes Natriumsalz des peri-Tetralonols werden mit 4 ccm Benzoylchlorid in 5 ccm Xylol gelöst, übergossen und das Ganze 1½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Die abgespaltene Salzsäure entspricht, zufolge der Cl-Bestimmung im extrahierten Kochsalz, der Theorie. Das überschüssige Benzoylchlorid wird durch Schütteln mit Sodalösung zerstört, die Xylollösung mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abtreiben des Lösungsmittels hinterbleibt das 1-Benzoxy-8-tetralon ($C_6H_5COO(1)$—$C_{10}H_9$:(8)O) als kristallin erstarrender Rückstand, der aus Ligroin 1:5 gut umkristallisiert werden kann. Farblose, kleinkristalline Warzen, F. 94—95°. Ausbeute: 0,63 g = 96% der Theorie. Das Produkt ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, schwerer in Petroläther.

CH-Bestimmung: 0,1208 g Substanz gaben 0,3391 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

Ber. f. $C_{17}H_{14}O_3$,	C = 76,69%;	H = 5,26%.
Gef.	76,56%	5,31%.

Die Benzoylierung des 8, 1-Tetralonols nach Schotten-Baumann ergab keine zufriedenstellende Resultate.

γ) 1-Acetoxy-8-tetralon.

0,81 g (5 MM.) 1-Oxy-8-tetralon werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und eine Spur konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert, wobei nach Abkühlen und Reiben das 1-Acetoxy-8-tetralon ($CH_3CO(1)$—$C_{10}H_9$:(8)O) als fester Rückstand hinterbleibt. Dieser wird nach Verreiben mit Wasser aus der dreifachen Menge 60%igem Alkohol umkristallisiert. Schmale, farblose Blättchen, F. 87°. Ausbeute: 0,92 g = 90% der Theorie. Das Produkt löst sich leicht in

Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. Schon durch verdünnte Lauge tritt in der Kälte Verseifung der Acetylgruppe ein.

0,1174 g Substanz gaben durch Verseifen 5,82 ccm n/10 Essigsäure. Ber. f. $C_{12}H_{12}O_3$, CH_3CO = 21,08%; gef. — 21,32%.

d) Ketonderivate des Tetralonols.

α) 1-Oxy-8-tetralonsemicarbazon.

0,81 g (5 MM.) peri-Tetralonol werden mit 0,7 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,8 g Natriumacetat krist. in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt zu einem weißen Kristallbrei von 1-Oxy-8-tetralonsemicarbazon ($HO(1)—C_{10}H_9:(8)NNHCONH_2$). Ausbeute: 1,1 g = 100% der Theorie. Aus viel Methylalkohol ist das Semicarbazon gut umzukristallisieren. Gut ausgebildete, sechseckige Tafeln, F. 225° u. Zers. In Alkali ist der Körper leicht löslich; durch Säuren wird er aus der alkalischen Lösung ausgefällt.

N-Bestimmung: 0,1411 g Substanz gaben bei 17° und 754 mm Hg 23,2 ccm N_2.

Ber. f. $C_{11}H_{13}O_2N_3$, N = 19,18%; gef. = 19,20%.

β) 1-Oxy-8-tetralonoxim (Formel IX).

10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 16 g Natriumacetat werden in 20 ccm warmem Wasser gelöst und mit Methanollösung von 16,2 g (100 MM.) peri-Tetralonol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei sich das 1-Oxy-8-tetralonoxim ($HO(1)—C_{10}H_9:(8)NOH$) als helles Öl ausscheidet, das beim Abkühlen zu derben Kristallen erstarrt. Ausbeute: 17,7 g = 100% der Theorie. Die Reinigung des Oxims geschieht zweckmäßig, indem man es in wenig Alkohol löst und mit Wasser vorsichtig wieder ausfällt. Auch aus Tetrachlorkohlenstoff läßt sich das Produkt gut umkristallisieren. Kleinkristalline Rhomboeder, F. 102°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, Äther, schwer in Petroläther und Wasser. In Lauge löst sich das Oxim glatt, durch Säuren wird es aus der alkalischen Lösung ausgefällt.

$TiCl_3$-Bestimmung: 0,1630 g Substanz brauchten zur Reduktion eine 0,103 g $Fe^{\cdots}$ entsprechende Menge $TiCl_3$.

Ber. f. $C_{10}H_{11}O_2N$, NOH = 17,51%; gef. = 17,50%.

Die Reduktion mit Titantrichlorid erfolgt nach der Gleichung:

$$OHC_{10}H_9:NOH + 2TiCl_3 + 3HCl = OHC_{10}H_9:O + NH_4Cl + 2TiCl_4.$$

γ) 1-Methoxy-8-tetralonoxim.

7 g (40 MM.) 1-Methoxy-8-tetralon werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 3,72 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7,4 g Natriumacetat krist. in 10 ccm Wasser, versetzt. Das Ganze erstarrt sofort zu einem Kristallbrei. Zur Beendigung der Reaktion wird noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt, dann wird abgesaugt, 7,30 g. Durch Einengen der Mutterlauge können weitere 0,18 g weniger reines Produkt gewonnen werden. Ausbeute: 99% der Theorie an 1-Methoxy-8-tetralonoxim ($CH_3O(1)$—$C_{10}H_9$:(8)NOH). Aus n-Butanol 1:15 kann man das Oxim gut umkristallisieren. Schiefwinklige, schmale Prismen, F. 194° u. Zers. Schwerlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, leichter in Benzol, leicht in Eisessig.

$TiCl_3$-Bestimmung: 0,0998 g Substanz brauchten zur Reduktion eine 0,058 g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ entsprechende Menge $TiCl_3$.

Ber. f. $C_{11}H_{13}O_2N$, NOH = 16,23%; gef. = 16,13%.

δ) 1-Acetoxy-8-tetralonoxim.

0,53 g (3 MM.) 1-Oxy-8-tetralonoxim werden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Es tritt Lösung und Selbsterwärmung ein, worauf das Ganze zu einem Kristallbrei von 1-Acetoxy-8-tetralonoxim ($CH_3COO(1)$—$C_{10}H_9$:(8)NOH) erstarrt. Mit Äther verdünnt, abgesaugt, 0,62 g = 95% der Theorie. Aus Methylalkohol 1:18 oder Alkohol 1:10 ist das Produkt gut umkristallisierbar. Schön ausgebildete Prismen im rhomboedrischen System, F. 133 — 134°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Äther und Petroläther. — Das Produkt ist im Gegensatz zum nicht acetylierten Oxim in wäßriger Lauge n i c h t löslich, daher muß angenommen werden, daß das phenolische und nicht das Hydroxyl in der Oximgruppe acetyliert worden ist. Alkoholische Lauge verseift die Acetylverbindung in der Kälte leicht, und das Oxim kann nach Verdünnung mit Wasser durch Kohlensäure gefällt werden.

$TiCl_3$-Bestimmung: 0,2024 g Substanz brauchten eine 0,105 g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ entsprechende Menge $TiCl_3$ zur Reduktion.

Ber. f. $C_{12}H_{13}O_3N$, NOH = 14,16%; gef. = 14,40%.

Um die Konstitution des 1-Acetoxy-8-tetralonoxims noch weiter zu sichern, wurde versucht, es aus 1-Acetoxy-8-tetralon mit Hydroxylamin darzustellen.

0,4 g 1-Acetoxy-8-tetralon wurden heiß in wenig Methylalkohol gelöst und zu einer Lösung von 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,4 g Natriumacetat krist. in 0,5 ccm Wasser gegeben. Nachdem alles 30 Minuten unter Rückfluß gekocht hatte, engte

ich ein und erhielt 1-Oxy-8-tetralonoxim. Eine Wiederholung des Versuches in der Kälte gab das gleiche Resultat. Danach wird mit eintretender Oximierung die Acetylgruppe abgespalten.

Auf die Bedeutung dieses Versuches für die Auffassung des 1-Oxy-8-tetralonoxims als „Syn-Oxim" wurde in der Einleitung hingewiesen (s. Formel IX u. S. 11).

ε) 1-Acetoxy-8-tetralonoximacetat.

0,22 g (1 MM.) peri-Tetralonoloximacetat werden mit 0,4 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und eine Spur konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Nach Lösung und Selbsterwärmung erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei von 1-Acetoxy-8-tetralonoximacetat ($CH_3COO(1)$—$C_{10}H_9$:(8)$NOCOCH_3$). Dieser wird mit Äther versetzt und abgesaugt. Ausbeute: 0,25 g = 96% der Theorie. Aus Alkohol oder Eisessig läßt sich das Diacetat gut umkristallisieren. Lange, farblose Nadeln, F. 133°. Mit dem Monoacetat zeigt der Mischschmelzpunkt starke Depression. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

0,1384 g Substanz gaben 10,54 ccm n/10 Essigsäure durch Verseifung.

Ber. f. $C_{14}H_{15}O_4N$, CH_3CO = 32,95%; gef. = 32,75%.

ζ) 1-Methoxy-8-tetralonoximacetat.

1,91 g (10 MM.) 1-Methoxy-8-tetralonoxim werden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 10 Minuten auf 60° erwärmt. Dann wird das Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und die letzten Spuren durch Anreiben mit Wasser zerstört. Der schön kristalline Körper wird abgesaugt. Ausbeute: 2,24 g = 96% der Theorie an 1-Methoxy-8-tetralonoximacetat ($CH_3O(1)$—$C_{10}H_9$:(8)$NOCOCH_3$). Aus Alkohol 1:5 kann das Produkt gut umkristallisiert werden. Schmale Prismen, F. 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwer in Petroläther.

0,1634 g Substanz gaben durch Verseifen 7,05 ccm n/10 Essigsäure.

Ber. f. $C_{13}H_{15}O_3N$, CH_3CO = 18,45%; gef. = 18,55%.

η) 1-Oxy-8-tetralonazin (Formel VII) und dessen Spaltungen.

8,1 g (50 MM.) peri-Tetralonol werden in alkoholischer Lösung mit 1,4 g Hydrazinhydrat und 2,8 ccm Eisessig 90 Minuten unter Rückfluß gekocht. Der entstandene gelbe Kristallbrei von 1-Oxy-8-tetralonazin (HO(1)—$C_{10}H_9$:(8)N—N(8):$C_{10}H_9$—(1)OH) wird abgesaugt. Ausbeute: 7,65 g. Nach Einengen der Mutterlauge kön-

nen weitere 0,21 g erhalten werden, so daß die Gesamtausbeute 98% der Theorie beträgt. Aus Nitrobenzol 1:7 und Oktanthren ($C_{14}H_{18}$) ist das Produkt gut umkristallisierbar. Schön ausgebildete, gelbe Prismen, F. 290—291° u. Zers. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In wäßrigem Alkali ist der Körper kaum löslich, aber durch Kochen mit Natriumalkoholat geht er vermutlich unter Salzbildung in Lösung. Auch läßt sich die Phenolgruppe acetylieren. Zersetzungspunkt des ungereinigten Acetylproduktes 155° unter vorheriger Erweichung.

CH-Bestimmung: 0,1055 g Substanz gaben 0,2892 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

Ber. f. $C_{20}H_{20}O_2N_2$, C = 75,00% u. H. = 6,25%.
Gef. 74,92% 6,21%.

Rückspaltung von 1-Oxy-8-tetralonazin zu peri-Tetralonol.

1,6 g (10 MM.) 1-Oxy-8-tetralonazin werden mit 10 ccm 8-n Salzsäure und 15 ccm Eisessig eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird solange mit kleinen Mengen Soda behandelt, bis sie keine Essigsäure mehr enthält, dann wird sie getrocknet und fraktioniert destilliert. Man erhält 1,54 g Tetralonol. Siedepunkt bei 16 mm Hg 153°. Ausbeute: 95% der Theorie.

Diese Spaltung ist geeignet, völlig reines peri-Tetralonol darzustellen.

Katalytische Reduktion des 1-Oxy-8-tetralonazins.

7 g aus Oktanthren umkristallisiertes 1-Oxy-8-tetralonazin wurden in 70 g Tetralin-Nickelkatalysatorgemisch gegeben und der Reduktion unterworfen. Die Wasserstoffabsorbtion setzte bei 150° ein und ging sehr lebhaft. Die Aufnahme war um $^2/_3$ höher als die Theorie für die Umwandlung in 8, 1-Aminotetralol verlangte. Beim Öffnen des Autoklaven zeigte sich starker Ammoniakgeruch. Nach Befreiung der Tetralinlösung vom Katalysator wurde diese mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei ihr keine basischen Bestandteile entzogen werden konnten. Dann wurde die Lösung der fraktionierten Destillation unterworfen. Zwischen 150 und 158°, 14 mm Hg, gingen 5,89 g eines Körpers über, der als 1-Tetralol identifiziert wurde. Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus Petroläther 69°.

4. α-Naphthylaminumlagerung der Oxime des peri-Tetralonols.

a) Umlagerung des 1-Acetoxy-8-tetralonoxims.

4,38 g (20 MM.) 1, 8-Tetralonoloximacetat werden im Bombenrohr mit 30 ccm Eisessig und 9 ccm Essigsäureanhydrid zu-

sammengegeben und solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis Lösung eingetreten ist. Nach dem Zuschmelzen wird zwei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich aus der roten Lösung reichlich Kristalle aus, die abgesaugt, mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig und zum Schluß mit trockenem Äther nachgewaschen werden. Sie stellen ein leicht hydrolysierbares Chlorhydrat dar, und zwar Naphthoxazinhydrochlorid (vgl. Formel XVIII S. 13 und S. 42).

Das durch Behandeln mit Wasser aus dem Chlorhydrat erhaltene Cl'-freie Produkt zeigt in der Löslichkeit die im Schrifttum angegebenen Eigenschaften des peri-Acetaminonaphthols ($OH(1)$-$C_{10}H_6$-$(8)NHCOCH_3$). Es hat aber nach mehrmaligem Umkristallisieren den Zersetzungspunkt 168—169°, während *Fichter* und *Gageur* [19]) einen Schmelzpunkt von 169° angeben. Ferner entsteht beim Destillieren im Vakuum ein neuer, unscharf zwischen 70 und 90° schmelzender Körper, während die genannten Autoren die Destillation als gute Reinigungsmethode angeben. Da auch die Analysenresultate auf Acetaminonaphthol stimmten, wurden die von *F.* gemachten Angaben experimentell nachgeprüft und als irrig erkannt (vgl. S. 42).

0,0948 g Substanz gaben durch Verseifen 4,67 ccm n/10 Essigsäure.

Ber. f. $C_{12}H_{11}O_2N$, CH_3CO = 21,39%; gef. = 21,18%.

CH-Bestimmung: 0,1181 g Substanz gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.

Ber. f. $C_{12}H_{11}O_2N$, C = 71,64%	u. H =	5,47%.
Gef. 71,68%		5,42%.

b) Umlagerung des 1-Methoxy-8-tetralonoxims.

In einem Bombenrohr werden 2 g der Acetylverbindung des 1-Methoxy-8-tetralonoxims mit 4 ccm Essigsäureanhydrid und 12 ccm Eisessig zusammengegeben und Chlorwasserstoff bis zur Lösung eingeleitet. Dann wird zwei Stunden auf 100° erhitzt, die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gut durchgearbeitet. Dabei wird er fest und kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt der Vakuumsublimation unterworfen, F. 128°. Ausbeute: 0,94 g = 51% der Theorie an 1-Methoxy-8-acetaminonaphthalin ($CH_3O(1)$—$C_{10}H_6$—$(8)NHCOCH_3$). Der Körper ist mit dem bekannten 1-Methoxy-8-acetaminonaphthalin identisch. Der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression.

19) l. c.

5. 1-Oxy-8-tetralylamin und seine Umwandlungen.

a) 1-Oxy-8-tetralylamin (Formel X) und seine Salze.

8,9 g (50 MM.) 1-Oxy-8-tetralonoxim werden in 110 ccm Äthanol gelöst und mit 2,5%igem Natriumamalgam unter Kontrolle des entweichenden Wasserstoffes reduziert. Das Amalgam wird portionsweise eingetragen, wobei die Lösung stets schwach essigsauer gehalten wird. Nach Zugabe der dreifachen Menge der Theorie an Amalgam ist die Reaktion beendet. Das ausgeschiedene Natriumacetat wird abgesaugt und die Lösung mit soviel konz. Salzsäure versetzt, daß sowohl alles restliche Natriumacetat in Kochsalz, als auch die entstandene Base in ihr Chlorhydrat verwandelt werden. Das Ganze wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Der glasige Rückstand wird in Wasser aufgenommen und das entstandene 1-Oxy-8-tetralylamin ($HO(1)—C_{10}H_{10}(8)NH_2$) mit Sodalösung in Freiheit gesetzt. Aus Ligroin 1:20 läßt sich die Base bei vorsichtigem, nicht zu langem Erwärmen gut umkristallisieren. Ausbeute nach erfolgter Kristallisation: 6,53 g = 80% der Theorie. Farblose, z. T. büschelförmig angeordnete Blättchen. F. 183—184° u. Zers., wobei der Körper schon zwischen 130 und 135° eine Sinterung erfährt. Leicht löslich in den üblichen organischen Lebensmitteln, außer kaltem Petroläther, Ligroin und Alkohol. In wäßrigen Alkalien und Säuren geht der Körper unter Salzbildung in Lösung.

Analysen: 0,1645 g Substanz gaben 11,99 ccm N_2 bei 16° und 757 mm Hg. (30prozentige Kalilauge).

0,1241 g Substanz gaben 0,3345 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.

Ber. f. $C_{10}H_{13}ON$,	N = 8,59%;	C = 73,62% u.	H = 7,98%
Gef.	8,46%	73,51%	8,01%

Sulfat: Von den mineralsauren Salzen läßt sich das Sulfat am besten darstellen, indem man die Base in Äther löst und eine ätherische Lösung von konz. Schwefelsäure (theoret. Menge) hinzufügt. Das Salz läßt sich gut aus 50%igem Alkohol umkristallisieren. Farblose Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

0,1327 g Substanz gaben nach dreistündigem Trocknen bei 100° 0,0055 g Wasser ab.

Ber. f. $(C_{10}H_{13}NO)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, H_2O = 4,07%; gef. = 4,14%.

0,1848 g Substanz gaben 0,1024 g $BaSO_4$.

Ber. f. $(C_{10}H_{13}NO)_2 \cdot H_2SO_4$, H_2SO_4 = 23,13%; gef. = 23,28%.

Das getrocknete Salz ist hygroskopisch.

Pikrat: Die Base bildet ein Pikrat, das in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Gelbe, nadelförmige Prismen, die sich beim Erhitzen ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzen.

Bitartrat: 6,52 g (40 MM.) 1-Oxy-8-aminotetralin und 5,84 g d-Weinsäure werden in Methylalkohol gelöst, zusammengegeben. Nach längerem Stehen und Einengen wurden insgesamt 11,8 g Bitartrat isoliert, die wegen des vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms in zwei optische Isomere zerlegt werden sollten. Die Bemühungen führten nicht zum Ziel. Sowohl in Alkohol als auch in Wasser liegen die Löslichkeiten der Komponenten zu nahe beieinander. Das racemische Bitartrat kristallisiert in gut ausgebildeten, aber unregelmäßigen Blättchen. Zersetzungspunkt: 243°. Schon beim Trocknen bei erhöhter Temperatur tritt langsame Zersetzung ein.

0,3116 g Substanz gaben 0,1765 g Weinstein.

Ber. f. $C_{10}H_{13}ON \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$, $C_4H_5O_6K = 56{,}81\%$; gef. = 56,51%.

b) Ammoniakabspaltungsprodukt des 1-Oxy-8-tetralylamins (Formel XI).

0,5 g 1-Oxy-8-aminotetralin werden so lange in Alkohol unter Rückfluß gekocht, bis 15,3 ccm n/10 Ammoniak entwichen sind. Der in schönen, farblosen Blättchen auskristallisierte Körper hat den Zersetzungspunkt 183—184°. Ausbeute: 0,41 g. Der Körper hat noch schwach basische und schwach phenolische Eigenschaften. Er ist außer in Eisessig, Ameisensäure und Phenol in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

CH-Bestimmung: 0,1123 g Substanz gaben 0,3190 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.

Ber. f. $C_{20}H_{23}O_2N$, C = 77,67% u. H = 7,44%.
Gef. 77,47% 7,41%.

Das Chlorhydrat des obigen Körpers ($C_{20}H_{23}O_2N$) kann leicht erhalten werden, indem man in seine alkoholische Suspension Chlorwasserstoff einleitet. Nach vorübergehender Lösung fällt beim Abkühlen das Chlorhydrat in schönen, farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol ist es gut umkristallisierbar.

0,1297 g Substanz brauchten 3,77 ccm n/10 Lauge und 3,75 ccm n/10 Silbernitrat nach Mohr.

Ber. f. $C_{20}H_{23}O_2N \cdot HCl$, HCl = 10,56%; gef. = 10,58%.

Das Salz unterliegt bei der Berührung mit Wasser sofort der Hydrolyse und man erhält das Ammoniakabspaltungsprodukt unverändert zurück.

Biacetylverbindung des Körpers $C_{20}H_{23}O_2N$.

0,2 g Ammoniakabspaltungsprodukt ($C_{20}H_{23}O_2N$) werden in 2 ccm Essigsäureanhydrid vorsichtig bis zur Lösung erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert ein Biacetylprodukt aus. Mit Äther ver-

dünnt, abgesaugt. Ausbeute: 0,2 g. Aus viel Alkohol kann der Körper gut umkristallisiert werden, F. 177—177,5°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in Alkohol, Benzol und Eisessig.

0,1435 g Substanz gaben nach Verseifen 7,35 ccm n/10 Essigsäure.

Ber. f. $C_{24}H_{27}O_4N$, CH_3CO = 21,89%; gef. = 22,02%.

Nach dem Ansäuern der Verseifungslauge ging bei der Wasserdampfdestillation ein weißer Körper über, der als ein Gemisch von α-Napthol und 1-Tetralol identifiziert wurde. Als primäres Produkt muß Dihydronaphthol angenommen werden, das sich zu α-Napthol und 1-Tetralol disproportioniert.

In Äther suspendiert, gibt das Biacetylprodukt mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat, das in Alkohol und starker Salzsäure leicht löslich ist. Man reinigt es, indem man es mit Äther aus der alkoholischen Lösung vorsichtig ausfällt. Bei der Hydrolyse gibt es das Ausgangsmaterial wieder.

0,2700 g Substanz brauchten 6,4 ccm n/10 Natronlauge.

Ber. f. $C_{24}H_{27}O_4N \cdot HCl$, HCl = 8,50%; gef. = 8,65%.

Zur weiteren Orientierung wurden nun Molekulargewichtsbestimmungen des Körpers $C_{20}H_{23}O_2N$ und seiner Biacetylverbindung ($C_{24}H_{27}O_4N$) ausgeführt. Die Bestimmungen wurden kryoskopisch in Phenol vorgenommen und ergaben:

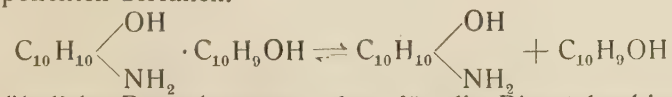
1. Molekulargewicht des Körpers $C_{20}H_{23}O_2N$

0,0967 g Substanz, 17,5 g Phenol, $\Delta t = 0{,}230°$; Mol = 174,7.
0,2127 g Substanz, 17,5 g Phenol, $\Delta t = 0{,}509°$; Mol = 173,6.

2. Molekulargewicht des Körpers $C_{24}H_{27}O_4N$

0,1422 g Substanz, 24,41 g Phenol, $\Delta t = 0{,}231°$; Mol = 183,3.
0,2086 g Substanz, 24,41 g Phenol, $\Delta t = 0{,}340°$; Mol = 182,7.
0,3650 g Substanz, 21,41 g Phenol, $\Delta t = 0{,}599°$; Mol = 181,5.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß die Verbindungen bimolekular sind, daß sie aber in Phenol gelöst, dissoziiert werden. Das Ammoniakabspaltungsprodukt ($C_{20}H_{23}O_2N$) ist danach in kristallisierter Form ein beständiges Doppelmolekül (vgl. Formel XI im theoretischen Teil), in Lösung dagegen größtenteils in seine Komponenten zerfallen.



Ähnliche Betrachtungen gelten für die Biacetylverbindungen.

Endgültig geklärt sind diese Strukturverhältnisse allerdings noch nicht.

Endprodukt der Ammoniakabspaltung des 1,8-Tetralylamins.

Kocht man das 1-Oxy-8-aminotetralin so lange mit Alkohol, bis es allen Stickstoff als Ammoniak abgegeben hat, oder erhitzt man es im Vakuum auf seinen Zersetzungspunkt, so erhält man ein nicht destillierbares Harz, das ich nicht kristallisiert erhalten konnte. Es ist bekannt, daß Phenole mit ortho-ständiger, olefinischer Seitenkette, wie Dihydronaphthol, das bei der Ammoniakabspaltung als Zwischenprodukt angenommen werden kann, sich leicht polymerisieren, was anscheinend auch hier der Fall ist. In Alkali ist der Harzrückstand nicht löslich. — Die Annahme der Zwischenbildung von Dihydronaphthol bei der totalen Ammoniakabspaltung wird auch durch das weiter oben angegebene Resultat (S. 46) der katalytischen Reduktion des Azins des peri-Tetralonols gestützt.

c) 1-Oxy-8-acetaminotetralin (Formel XIV) und dessen Spaltung.

Das Acetylderivat ($HO(1)—C_{10}H_{10}—(8)NHCOCH_3$) ist aus der wäßrig salzsauren Lösung des 1-Oxy-8-tetralylamins in üblicher Weise mit Natriumacetat-Essigsäureanhydrid darzustellen und aus Benzol-Petroläther umkristallisierbar. Lange, farblose Nadeln. F. 155—156°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Petroläther.

0,1206 g Substanz gaben durch Verseifung 5,9 ccm n/10 Essigsäure.

Ber. f. $C_{12}H_{15}O_2N$, CH_3CO = 20,98%; gef. = 21,04%.

Das Verhalten des Acetylproduktes ist normal; es löst sich in Lauge und ist aus dieser Lösung mit Kohlensäure wieder fällbar.

Der Versuch einer Vakuumdestillation des 1-Oxy-8-acetaminotetralins ergab nicht, wie beim Acetaminonaphthol, eine Wasserabspaltung unter Bildung eines Oxazinringes, sondern der Körper spaltet sich größtenteils in Acetamid und Dihydronaphthol. Letzteres polymerisiert sich teilweise zu nicht destillierbaren Produkten, der Rest disproportioniert sich in α-Naphthol und 1-Tetralol. In der Vorlage konnten demgemäß Acetamid, 1-Tetralol und α-Naphthol nachgewiesen werden.

d) 1-Methoxy-8-aminotetralin und sein Acetylprodukt.

3,82 g (20 MM.) 1 Methoxy-8-tetralonoxim werden heiß in 60 ccm n-Butanol gelöst und bei 60°, wo sich schon wieder ein Teil aus der Lösung ausgeschieden hat, mit der theoretischen Menge 2,5%igem Natriumamalgam in essigsaurer Lösung reduziert. Die angegebene Menge Reduktionsmittel ist ausreichend, da der Wasserstoff quantitativ absorbiert wird. Das ausgeschiedene Natriumacetat wird abgesaugt und die Lösung im Vakuum

zur Trockne gebracht. Nach Aufnahme des Rückstandes in Wasser macht man das Ganze alkalisch und äthert aus. Dann wird mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Bei 140—144°, Druck 0,6 mmm Hg, gehen in 3,2 g farbloses Öl über, das unter normalen Bedingungen nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ausbeute: 90,5% der Theorie an 1-Methoxy-8-tetralylamin ($CH_3O(1)$—$C_{10}H_{10}$—$(8)NH_2$. Mit Mineralsäuren, auch Kohlensäure, bildet die Base Salze, die in Äther schwer löslich sind. Das Chlorhydrat wurde analysiert, wozu es durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Äther gereinigt wurde. Kleinkristalline Rhomboeder, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Bestimmung der Base: 0,1421 g Substanz gaben bei 19° und 758 mm Hg 9,58 ccm N_2.

Ber. f. $C_{11}H_{15}ON$, N = 7,91%; gef. = 7,86%.

Titration des Chlorhydrats: 0,1176 g Substanz brauchten 5,45 ccm n/10 Silbernitrat nach Mohr.

Ber. f. $C_{11}H_{15}ON \cdot HCl$, HCl = 17,10%; gef. = 16,92%.

Platindoppelsalz: Die salzsaure, wäßrige Lösung der Base bildet mit Platinchlorid ein gut kristallines, in kaltem Wasser schwer lösliches Doppelsalz.

0,1152 g Substanz gaben beim Verglühen 0,0292 g Pt.

Ber. f. $C_{22}H_{30}O_2N_2 \cdot H_2(PtCl_6)$, Pt = 25,52%; gef. = 25,35%.

Pikrat: Mit Pikrinsäure bildet 1-Methoxy-8-tetralylamin ein Pikrat, das sich aus Alkohol gut umkristallisieren läßt. Schön ausgebildete, längliche, gelbe Prismen, F. 175°.

1-Methoxy-8-acetaminotetralin.

0,22 g (1 MM.) 1-Methoxy-8-tetralylaminchlorhydrat werden in 1 ccm 2-n Natriumacetat gelöst und mit 0,2 ccm Essigsäureanhydrid längere Zeit geschüttelt. Das Ganze erstarrt zu einem weißen Kristallbrei von 1-Methoxy-8-acetaminotetralin ($CH_3O(1)$—$C_{10}H_{10}(8)NHCOH_3$). Ausbeute: 0,21 g. Aus Alkohol ist das Produkt gut umzukristallisieren. Kleine, unregelmäßige Prismen, F. 181—182°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig. Der Körper hat noch schwach basische Eigenschaften und bildet mit konzentrierten Mineralsäuren leicht hydrolisierbare Salze.

0,1076 g Substanz gaben durch Verseifen 4,49 ccm n/10 Essigsäure.

Ber. f. $C_{13}H_{17}O_2N$, CH_3CO = 19,64%; gef. = 19,75%.

6. Umlagerung des 8, 1-Tetralonols in 8, 3-(2, 5)-Tetralonol (Formel VI).

Nachdem eine Umlagerung im peri-Tetralonolmolekül zunächst bei der Methoxylbestimmung von dessen Methyläther beobachtet

wurde (vgl. S. 39), gelang diese Umlagerung reichlicher und einfacher mit peri-Tetralonol selber: 8,1 g (50 MM.) peri-Tetralonol werden in ein Bombenrohr gegeben und mit 18 ccm Eisessig und 50 g 84%iger Phosphorsäure 10 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit der vierfachen Menge Wasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Der Ätherlösung entzieht man durch öfteres Ausschütteln mit Bicarbonat- oder Sodalösung die carbonatlöslichen Bestandteile, bis eine Probe beim Ansäuern klar bleibt. Beim Ansäuern der Sodalösung scheidet sich ein farbloser, kristalliner Körper aus. Ausbeute: 1,65 g an 8,3-(2,5)-Tetralonol (OH(3)—$C_{10}H_9$:(8)O). Durch Ausäthern der wässerigen Mutterlauge kann die Ausbeute noch wenig erhöht werden. Sie betrug also rund 23%. Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus verd. Alkohol 153°. Bei der Aufarbeitung der mit Soda ausgeschüttelten Ätherlösung werden 2,9 g unverändertes Ausgangsmaterial (peri-Tetralonol) zurückgewonnen; ein Teil der Substanz war verharzt.

Der aus der Sodaausschüttelung erhaltene Körper reagiert schwach sauer, löst sich leicht in verd. Natronlauge, schwer in Sodalösung. Er läßt sich leicht acetylieren und benzoylieren (Benzoylverbindung F. 121—122° aus Essigester; säulenförmige Nadeln), wobei er neutrale, nicht in Lauge lösliche Körper liefert, die durch warmes Alkali schnell verseift werden. Damit erweist sich das Produkt identisch mit 8,3-(5,2)-Tetralonol, das zum Vergleich aus dem bekannten 2-Methoxy-5-tetralon [26]) durch Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure dargestellt wurde. Der Mischschmelzpunkt, auch der der beiden Methyläther, gab keine Depression. Die Methylierung des durch Phosphorsäurespaltung gewonnenen 2-Oxy-5-tetralons erfolgte mit Lauge und Dimethylsulfat in üblicher Weise; Schmelzpunkt des Methyläthers 79—80°.

1-Oxy-2, 4-dibrom-8-tetralon.

0,49 g (3 MM.) 1-Oxy-8-tetralon werden in 10 ccm Eisessig und 4 ccm Pyridin gelöst; dazu läßt man langsam unter Eiskühlung 1 g Brom in 5 ccm Eisessig tropfen. Nach längerem Stehen scheiden sich 0,6 g gelbe Kristalle aus. Aus der Mutterlauge konnten durch Eindampfen, Ausziehen mit Alkohol und Kristallisation weitere 0,11 g erhalten werden. Ausbeute: 73% der Theorie an 1-Oxy-2, 4-dibrom-8-tetralon (HO(1)—$C_{10}H_7Br_2$:(8)O). Bei der Umkristallisation aus Alkohol (1:30) erhält man den Körper in schönen schwach gelblichen Blättchen, F. 152—153°. Schwer lös-

26) Diss. Goertz, Berlin (1924), S. 17.

lich in Petroläther, etwas leichter in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in Benzol.

Kalkbestimmung: 0,1287 g Substanz gaben 0,1517 g AgBr.

Ber. f. $C_{10}H_8Br_2O_2$, Br = 50,00%; gef. = 50,16%.

In wäßriger Lauge ist der Körper kaum löslich, dagegen ist er in alkoholischer Lauge gut löslich und kann durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Auch beim Kochen mit alkoholischer Lauge wird kein Brom abgespalten. Danach hat das Halogen wahrscheinlich die 2, 4-Stellung im aromatischen Kern aufgesucht.

Mehrere Versuche, durch Erhitzen mit 87%iger Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung die 1-Oxy-2, 4-dibrom-5-buttersäure ($HO(1)—C_6H_2Br_2—(5)\ (CH_2)_3COOH$) darzustellen, mißlangen, weil wahrscheinlich die Bromatome bei höherer Temperatur die Reaktion ablenken.

II. Peri-Aminonaphthol und seine Umwandlungen.

1. 1-Oxy-8-Acetaminonaphthalin (Formel XV).

19,55 g (100 MM.) peri-Aminonaphtholchlorhydrat (techn.) werden mit 15 ccm 2-n Salzsäure und 200 ccm Wasser aufgekocht und filtriert, Rückstand 0,6 g. Die braune Lösung wird durch Kochen mit Tierkohle gereinigt, mit Eis gekühlt und mit 11,2 g Natriumacetat (wasserfrei) und 14,1 g Essigsäureanhydrid längere Zeit geschüttelt. Die acetylierte Base scheidet sich zunächst ölig aus, wird aber schnell fest. Nach dem Absaugen wird das Produkt im Mörser mit Eiswasser und wenig Essigsäureanhydrid verrieben. Abgesaugt, getrocknet. Ausbeute: 15,1 g = 75% der Theorie, F. 167—168° u. Zers. Aus der Mutterlauge ist kein reines Produkt mehr zu erhalten. Als Kristallisationsmittel eignet sich am besten Methanol (1:9), dem wenige Tropfen schweflige Säure zugefügt werden. Das peri-Acetaminonaphthol kristallisiert hieraus in flachen, vierseitigen Prismen, F. 168—169° u. Zers. Das Produkt ist identisch mit dem durch Umlagerung des Tetralonoloximacetats gewonnenen Körper (vgl. S. 34).

Leitet man die Eisessiglösung von peri-Acetaminonaphthol trocknen Chlorwasserstoff ein, so erhält man ein in schönen, gelben Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat, das aus Eisessig umkristallisiert werden kann. Analyse und Eigenschaften zeigen jedoch, daß hierbei nicht ein Salz des peri-Acetaminonaphthols entsteht, sondern daß sich unter Wasserabspaltung das Chlorhydrat des peri-Naphthoxazins ($C_{10}H_6$ $CCH_3 \cdot HCl$) bildet (vgl. S. 42).

0,1521 g Substanz brauchten 6,94 ccm n/10 Lauge.

Ber. f. $C_{12}H_9NO \cdot HCl$, HCl = 16,65%; gef. = 16,65%.

2. Peri-Naphthoxazin (Formel XVIII).

8,04 g (40 MM.) rohes peri-Acetaminonaphthol werden im Vakuum der Destillation unterworfen. Dabei werden 5,2 g wiedergewonnen, der Rest ist nicht destillierbar. Der Schmelzpunkt des Destillats liegt zwischen 70 und 90°. Bei nochmaliger Destillation des Destillats verbleibt kein nennenswerter Rückstand, und das Produkt geht unter 14 mm Hg Druck konstant bei 164—167° über. *Fichter* und *Gageur* (l. c.) geben Kp_{16} 170—172° an. Der Schmelzpunkt liegt jetzt zwischen 70 und 80°. Der erhaltene Körper enthält noch immer etwa 5% alkalilösliche Anteile (Acetaminonaphthol), er wird deshalb zur Entfernung dieser Beimengung mit einem Überschuß kalter 1%iger Natronlauge im Mörser verrieben, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das Produkt löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther, aus dem es umkristallisiert werden kann. Durch Sublimation im Hochvakuum (Druck 0,2 mm Hg, Außent. 140°) kann das Naphthoxazin ($C_{10}H_6$ CCH_3) völlig gereinigt werden. Lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 72—72,5°, der sich durch Umkristallisieren aus Petroläther nicht mehr ändert.

0,0965 g Substanz gaben durch Verseifen 5,3 ccm n/10 Essigsäure.

Ber. f. $C_{12}H_9ON$, CH_3COOH = 32,78%; gef. 32,94%.

CH-Bestimmung: 0,1230 g Substanz gaben 0,3554 g CO_2 und 0,0539 g H_2O.

Ber. f. $C_{12}H_9ON$,	C = 78,69	u. H. = 4,92%.
Gef.	78,80%	4,90%.

Das peri-Naphthoxazin ist durch wäßriges Alkali nur langsam, durch alkoholische Lauge aber ziemlich schnell zu verseifen. Auffallend ist seine große Unbeständigkeit gegen verdünnte Säuren. So gelingt es z. B., das Oxazin schon durch Digerieren mit wenig kalter 0,2%iger Salzsäure in kurzer Zeit zu 1, 8-Acetaminonaphthol aufzuspalten. Diese Reaktion verläuft quantitativ und wird vorteilhaft benutzt, um das peri-Acetaminonaphthol für die spätere Reduktion durch mehrmalige Destillation und schließliche Säureabspaltung des Naphthoxazins katalysatorgiftfrei zu machen. Auf anderem Wege ist die Entgiftung des rohen Acetaminonaphthols nur langwierig und mit erheblichen Verlusten zu erreichen. — Im übrigen zeigt das Napthoxazin basische Eigenschaften; es bildet mit Mineralsäuren Salze, sowie ein Pikrat, feine, hellgelbe Nadeln, F. 178° unter vorheriger Braunfärbung. Beide Salze gewinnt man am besten in trockner, ätherischer Lösung. Das Naphthoxazinchlorhydrat ist,

wie schon erwähnt (S. 41), auch aus peri-Acetaminonaphthol zugänglich (Analyse des Salzes s. ebenfalls auf S. 41). Beim Behandeln mit verdünnter Lauge gibt es das Oxazin zurück; beim Eintragen in Wasser entsteht 1, 8-Acetaminonaphthol.

3. Acetaminotetralon und sein Anhydroprodukt (Formel XIX u. XX).

40,2 g (200 MM.) 1, 8-Acetaminonaphthol, über das Oxazin (s. o.) und durch einmalige Umkristallisation aus Methanol gereinigt, werden in 400 ccm frisch dargestellte Tetralin-Katalysatormischung gegeben und unter 15—8 atü bei 140° hydriert. Die Wasserstoffaufnahme geht ziemlich rasch und endet mit einem deutlichen Haltepunkt, wenn ein Mol aufgenommen ist. Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wird mit dem halben Volumen Äther verdünnt und solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis unverändert gebliebenes Acetaminonaphthol als Oxazinchlorhydrat ausgefällt ist (4,7 g). Aus der Mutterlauge werden der Äther und das Tetralin vorsichtig abdestilliert. Es bleibt ein Rückstand, der beim Abkühlen kristallin erstarrt. Man verreibt mit kaltem Petroläther und saugt ab. Ausbeute: 31,96 g = 79% der Theorie an 1-Acetamino-8-tetralon ($CH_3CONH(1)—C_{10}H_9:(8)O$). Der Körper läßt sich am bequemsten durch Vakuumdestillation reinigen. Siedepunkt bei 13 mm Hg 204—205°. Aus der fünffachen Menge Ligroin kann das Keton gut umkristallisiert werden. Stäbchenförmige Prismen, F. 72°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer kaltem Petroläther und Ligroin. In stärkerer Salzsäure ist das Keton löslich, wird aber in Äther oder Benzol gelöst, durch Chlorwasserstoff nicht gefällt.

0,1143 g Substanz gaben durch Verseifen 5,65 ccm n/10 Essigsäure.

Ber. f. $C_{12}H_{12}O_2N$, CH_3CO = 21,18%; gef. 21,26%.

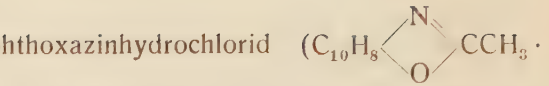
CH-Bestimmung: 0,1486 g Substanz gaben 0,3858 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.

Ber. f. $C_{12}H_{13}O_2N$, C = 70,93% u. H = 6,40%.
Gef. 70,81% 6,41%.

Mit Semicarbazid bildet das Keton in üblicher Weise ein Semicarbazon. Dieses ist aus Alkohol-Eisessig umkristallisierbar. Feine, farblose Nadeln, F. 235° u. Zers.

Anhydro-1, 8-acetaminotetralon (Dihydronaphthoazin) (Formel XX).

0,61 g (3 MM.) 1-Acetamino-8-tetralon werden in 4 ccm Acetylchlorid gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit fällt ein grün-gelbes Chlorhydrat aus, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Ausbeute: 0,66 g = 99% der

Theorie an Dihydronaphthoxazinhydrochlorid  · HCl). Die Base isoliert man durch Einleiten von Ammoniak in die benzolische Suspension des Chlorhydrats, Absaugen des ausgeschiedenen Salmiaks und Fraktionieren im Vakuum. Bei 163—165°, Druck 15 mm Hg, geht das Dihydronaphthoxazin als schwach gelblich gefärbte Flüsigkeit über, die in der Vorlage alsbald erstarrt. Der Körper ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und gibt mit Wasser sofort das Keton zurück. In ganz reinem Zustand ist er nicht dargestellt worden. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 64°.

Titration des Chlorhydrats: 0,1266 g Substanz brauchten 5,6 ccm n/10 Lauge und 5,6 ccm n/10 $AgNO_3$ n. Mohr.

Ber. f. $C_{12}H_{11}ON \cdot HCl$, HCl = 16,48%; gef. 16,15%.

4. 1-Amino-8-tetralon (peri-Tetralonylamin) (Formel XXI).

20,3 g (100 MM.) 1-Acetamino-8-tetralon werden mit 30 ccm Eisessig und 65 ccm 8-n Salzsäure eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Der Eisessig und die Salzsäure werden im Vakuum abgetrieben, das entstandene Chlorhydrat in Wasser aufgenommen und die salzsaure Lösung ausgeäthert. Dann wird alkalisch gemacht und das in prächtigen Nadeln ausfallende Aminoketon abgesaugt. Ausbeute: 15,9 g = 99% der Theorie an 1-Amino-8-tetralon ($NH_2(1)$—$C_{10}H_9$:(8)O). Durch Destillation im Vakuum läßt sich das Produkt bequem reinigen. Es siedet unter 13 mm Hg bei 172°; F. 85,5°. Auch aus der fünffachen Menge Ligroin ist das Keton gut umzukristallisieren. Es kristallisiert in wohlausgebildeten, schmalen Platten oder Stäbchen von gleichem Schmelzpunkt. Wie das Acetylprodukt ist der Körper in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Petroläther, leicht löslich. Mit Mineralsäuren bildet die Base beständige Salze, von denen sich das Chlorhydrat aus Wasser und Alkohol umkristallisieren und so in schönen, farblosen Nadeln erhalten läßt. Ein schwer lösliches Platindoppelsalz oder Pikrat bildet das Aminoketon dagegen nicht.

CH-Bestimmung: 0,1222 g Substanz gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0738 g H_2O.

Ber. f. $C_{10}H_{11}ON$, C = 74,53%	u. H =	6,83%.
Gef. 74,57%		6,76%.

Titration des Chlorhydrats: 0,2359 g Substanz brauchten 11,93 ccm n/10 Lauge.

Ber. f. $C_{10}H_{11}ON \cdot HCl$, HCl = 18,48%; gef. 18,46%.

Versuche, aus dem peri-Aminotetralon in gewöhnlicher Weise ein Oxim oder Semicarbazon zu gewinnen, waren merkwürdigerweise erfolglos.

5. Azofarbstoffe aus 1-Amino-8-tetralon.

Kuppelt man 8-Tetralon-1-diazoniumchloridlösung (Herstellung s. u.) mit äquimolaren Mengen von Naptholen oder Naphtholsulfonsäuren in alkalischer Lösung, so erhält man die entsprechenden Azofarbstoffe, deren färberische Verwendungsmöglichkeiten nicht untersucht wurden, auf deren leichte Zugänglichkeit aber kurz hingewiesen werden soll. Zur Kupplung wurden folgende Komponenten benutzt:

a) β-Naphthol.

Beim Vereinigen der Komponenten fällt ein sattroter Farbstoff. Schwer löslich in Lauge und Säure.

b) Chromotropsäure (1, 8-Dioxy-3, 6-naphthalindisulfonsäure).

Beim Vereinigen entsteht ein tiefblauer Farbstoff, der mit Kochsalz ausgesalzen wird. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

c) R-Säure (2-Oxy-3, 6-naphthalindisulfonsäure).

Beim Vereinigen fällt ein braunroter Farbstoff. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

d) Schöllkopfsäure (1-Oxy-4, 8-naphthalindisulfonsäure).

Beim Vereinigen der Komponenten fällt ein rotbrauner Farbstoff, dessen Ausscheidung durch Zusatz von Kochsalz vermehrt wird. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

6. Umwandlungen des peri-Tetralonylamins in peri-Tetralonol.

Erwärmt man 8-Tetralon-1-diazoniumsulfatlösung langsam auf 80°, so tritt unter Stickstoffentwicklung eine ölige Abscheidung von 1-Oxy-8-tetralon ein. Dieses wurde als charakteristisches Natriumsalz isoliert (s. S. 37), aus dem dann das Semicarbazon dargestellt wurde. Dieses war mit 1-Oxy-8-tetralonsemicarbazon identisch.

7. Peri-Cyantetralon (1-Cyan-8-tetralon) (Formel XXII).

16,1 g (100 MM.) reines 1-Amino-8-tetralon werden in 120 ccm 2-n und 10 ccm 8-n Salzsäure gelöst und langsam mit einer Lösung von 6,96 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser unter Eiskühlung und mechanischer Rührung bei 0—3° diazotiert. Die Diazoniumchloridlösung wird in eine 40° warme Lösung von 74 g Kupfervitriol in 320 ccm Wasser und 90 g Cyandoppelsalz *) in

*) Cyandoppelsalz ist ein technisches Gemisch von Natrium- und Kaliumcyanid, das hier 37% CN' enthielt.

200 ccm Wasser portionsweise unter Umschütteln eingetragen. Unter Stickstoffentwicklung fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Der Niederschlag wird in Chloroform, mit dem vorher die wäßrige Mutterlauge extrahiert wurde, gelöst, mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet; dann wird fraktioniert. Unter 0,3 mm Hg gehen bei 212—215° 13,9 g 1-Cyan-8-tetralon (NC(1)—$C_{10}H_9$:(8)O) über. Ausbeute: 81% der Theorie. Aus der dreifachen Menge Benzol, dem man zur völligen Abscheidung zum Schluß etwas Petroläther zusetzt, ist der Körper gut umzukristallisieren. Farblose Würfel oder Prismen, F. 104—105°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, etwas schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther.

CH-Bestimmung: 0,1119 g Substanz gaben 0,3169 CO_2 und 0,0527 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_9ON$, C = 77,19% u. H = 5,26%.
Gef. 77,24% 5,27%.

8. Peri-Tetraloncarbonsäure (8-Tetralon-1-carbonsäure) (Formel XXIII)

und ihr Anhydroprodukt (Crotolacton der peri-Tetraloncarbonsäure).

10,26 g (60 MM.) reines peri-Cyantetralon werden mit 75 ccm einer aus zwei Volumteilen Wasser und einem Volumteil 96%iger Schwefelsäure bestehenden Säure 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit wenig Wasser verdünnt und mehrere Stunden in eine Kältemischung gestellt. Die ausgeschiedene, schwach gefärbte Säure wird abgesaugt, Ausbeute: 11,1 g = 97% der Theorie an 8-Tetralon-1-carbonsäure (HOOC(1)—$C_{10}H_9$:(8)O). Die gegebenen Bedingungen müssen eingehalten werden, da sonst keine völlige Verseifung oder Verharzung eintritt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus der fünffachen Menge Wasser einschließlich einer Tierkohle-Behandlung wird die Säure schneeweiß und zeigt den Schmelzpunkt 170°, der sich bei nochmaliger Kristallisation nicht mehr ändert. Lange, farblose Prismen, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Wasser. — Die Säure bildet ein schwerlösliches Silbersalz, das sich an der Luft bald dunkel färbt.

Titration: 0,1043 g Substanz brauchten 5,48 ccm n/10 Lauge.
Ber. f. $C_{11}H_{10}O_3$, Mol = 190; gef. = 190,3.

CH-Bestimmung: 0,1422 g Substanz gaben 0,3621 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_{10}O_3$, C = 69,47% u. H = 5,26%.
Gef. 69,45% 5,33%.

Crotolacton der 8, 1-Tetraloncarbonsäure (Formel XXIX).

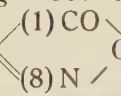
1,9 g (10 MM.) Tetraloncarbonsäure werden mit 9 ccm Acetylchlorid übergossen und 10 Minuten gelinde erwärmt. Dann werden Essigsäure und Acetylchlorid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Petroläther verrieben und abgesaugt. Ausbeute: 1,57 g = 91% der Theorie an 8, 1-Tetraloncarbonsäurelacton ($C_{10}H_8$). Das Lacton ist in Petroläther kaum, in sonstigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und kann durch Hochvakuumsublimation gereinigt werden. Aus der vierfachen Menge 70%igem Alkohol ist gut umzukristallisieren. Lange, farblose Nadeln, F. 52°. In Wasser ist das Lacton schwer löslich (1<6000). Ebenso in kaltem wäßrigen Alkali; beim Kochen mit Alkalien wird die 8-Tetralon-1-carbonsäure zurückgebildet.

CH-Bestimmung: 0,1150 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_8O_2$, C = 76,85% u. H = 4,65%.
Gef. 76,65% 4,65%.

9. Oxim- und Hyrazonderivate der peri-Tetraloncarbonsäure.

a) Azlacton der peri-Tetralonoximcarbonsäure (Formel XXV).

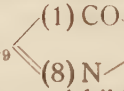
0,57 g (3 MM.) peri-Tetraloncarbonsäure werden in wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 3 ccm 2-n Natriumacetat 20 Minuten unter Rückfluß am Sieden erhalten. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen wird. Ausbeute: 0,54 g = 96% der Theorie an 8, 1-Tetraloncarbonsäureazlacton ($C_{10}H_9$ ). Aus der neunfachen Menge Alkohol ist das Produkt gut umzukristallisieren und bildet farblose, glänzende Schuppen, F. 138—139°. Der Körper löst sich nicht in Soda, Ammoniak und kalter 2-n Lauge. Beim Kochen mit Alkali geht das Azlacton in Lösung, wird aber beim Ansäuern, sogar schon mit Essigsäure, sofort wieder zurückgebildet.

N-Bestimmung: 0,1367 g Substanz gaben bei 17° und 760 mm Druck 8,9 ccm N_2 (30%ige Kalilauge).

Ber. f. $C_{11}H_8O_2N$, N = 7,48%; gef. 7,56%.

Der Versuch, die Substanz mittels Titantrichlorid in salzsaurer Lösung zu analysieren, gab viel zu niedrige Werte an =NOH, so daß also die Oximgruppe in der Azlactonverbindung nur schwer reduziert wird.

b) Lactazam der peri-Tetralonhydrazoncarbonsäure (Formel XXVII).

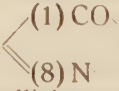
0,19 g (1 MM.) peri-Tetraloncarbonsäure werden in 3 ccm Alkohol gelöst und 30 Minuten mit 0,06 g Hydrazinhydrat unter Rückfluß gekocht. Nach Stehen in Eis und Verdünnen mit Wasser wird das in prächtigen Kristallen ausgeschiedene Produkt abgesaugt. Ausbeute: 0,18 g = 98% der Theorie an peri-Tetralonhydrazoncarbonsäureanhydrid ($C_{10}H_9$ ). Aus Alkohol ist der Körper gut umzukristallisieren und bildet schmale, dachförmige Prismen, F. 227°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Alkohol, leicht in Eisessig.

Der Körper löst sich wie die verwandten Pyrazolone in wäßrigem Alkali und starken Mineralsäuren unter Salzbildung. Verdünnt man die stark sauren Lösungen mit Wasser, so unterliegen die Salze der Hydrolyse; die Alkalisalze sind dagegen auch in verdünnten Lösungen beständig.

N-Bestimmung: 0,1333 g Substanz gaben bei 18° und 756 mm Druck 17,40 ccm N_2.

Ber. f. $C_{11}H_{10}ON_2$, N = 15,05%; gef. — 15,23%.

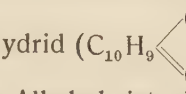
c) Lactazam der peri-Tetralonsemicarbazoncarbonsäure. (Formel XXVI).

0,19 g (1 MM.) peri-Tetraloncarbonsäure werden in 3 ccm Alkohol gelöst und mit 0,13 g Semicarbazidchlorhydrat in 0,6 ccm 2-n Natriumacetat gelöst, eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Das ausgeschiedene Produkt wird nach längerem Stehen in Eis abgesaugt. Ausbeute: 0,23 g = 100% der Theorie an peri-Tetralonsemicarbazoncarbonsäureanhydrid ($C_{10}H_9$ ). Aus Eisessig kann das Produkt gut umkristallisiert werden und bildet schmale, farblose Prismen von undeutlichem Zersetzungspunkt bei etwa 290°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, etwas leichter in Eisessig. In Alkali ist der Körper unlöslich, beim Kochen mit Lauge geht er langsam unter Bildung von peri-Tetraloncarbonsäurehydrazonlactazam in Lösung (s. o.).

N-Bestimmung: 0,1140 g Substanz gaben bei 17° und 754 mm Hg 18,00 ccm N_2.

Ber. f. $C_{12}H_{11}O_2N_3$, N = 18,34%; gef. 18,44%.

d) Lactazam der peri-Tetralonphenylhydrazoncarbonsäure (Formel XXVIII).

0,38 g (2 MM.) peri-Tetraloncarbonsäure werden in 3 ccm Eisessig gelöst und mit 0,24 g Phenylhydrazin versetzt. Es tritt unter Erwärmung Reaktion ein, die durch kurzes Aufkochen zu Ende geführt wird. Zur völligen Abscheidung wird die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt und längere Zeit in Eis gestellt. Ausbeute: 0,52 g = 100% der Theorie an peri-Tetralonphenylhydrazoncarbonsäureanhydrid ($C_{10}H_9$  NC_6H_5). Aus der fünffachen Menge Alkohol ist das Produkt gut umkristallisierbar. Schmale, schiefwinklige Prismen, F. 138°. Schwer löslich in Petroläther, leichter in Äther, Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. In starken Mineralsäuren ist der Körper noch unter Salzbildung löslich, dagegen nicht mehr in Alkali. Selbst kochende Lauge greift ihn nicht an, was auf eine große Beständigkeit des gebildeten Pyridazonringes hinweist.

CH-Bestimmung: 0,0982 g Substanz gaben 0,2807 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.

Ber. f. $C_{17}H_{14}ON_2$, C = 77,86% u. H = 5,34%.
Gef. 77,97% 5,46%.

Ein dem Antipyrin entsprechendes Jodmethylat habe ich aus meinen Lactazonen nicht erhalten können.

10. Reduktion der peri-Tetraloncarbonsäure.

a) 8-Tetralol-1-carbonsäure (Formel XXXVI).

0,57 g (3 MM.) 8, 1-Tetraloncarbonsäure werden in 15 ccm Wasser gegeben und mit 10 g 2,5%igem Amalgam unter Eiskühlung, Durchleiten von Kohlensäure und mechanischer Rührung hydriert. Nach etwa 3 Stunden ist das Amalgam verbraucht. Man säuert die klare Lösung an und saugt den Niederschlag ab. Ausbeute: 0,56 g = 97% der Theorie an 8, 1-Tetralolcarbonsäure (HO(8)—$C_{10}H_{10}$—(1)COOH). Aus 40%igem Alkohol (1:10) ist die Säure gut umzukristallisieren und bildet lange, farblose Nadeln, F. 133° u. Zers. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Wie die Ketonsäure gibt auch die Oxysäure ein schwer lösliches Silbersalz.

Titration: 0,1049 g Substanz brauchten 5,44 ccm n/10 Lauge.
Ber. f. $C_{11}H_{12}O_3$, Mol = 192,0; gef. = 192,8.

b) 8, 1-Tetraloncarbonsäurelacton (Formel XXXVII).

Erhitzt man 8, 1-Tetralolcarbonsäure im Vakuum auf ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Wasserabspaltung in ihr Lacton über. Man reinigt das zurückbleibende Lacton am besten durch Vakuumsublimation (Außentemp. 150—160°, Druck 13 mm Hg) und kann so das 8, 1-Tetralolcarbonsäurelacton ($C_{10}H_{10}$) in quantitativer Ausbeute gewinnen. Aus 40%igem Alkohol (1:10) ist das Produkt gut umzukristallisieren und bildet lange, farblose Nadeln, F. 102—103°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, etwas schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser (1>5000). Kochen mit Lauge gibt die Oxysäure zurück.

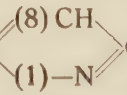
Das Lacton ist auch durch katalytische Reduktion des 8, 1-Tetraloncarbonsäurecrotolactons (Formel XXIX) unmittelbar zugänglich.

CH-Bestimmung: 0,1142 g Substanz gaben 0,3174 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_{10}O_2$,	C = 75,86%	u. H = 5,75%.
Gef.	75,80%	5,77%.

11. Kondensation des peri-Tetralonylamins mit Aceton und Acetophenon.

a) Peri-Trimethylenchinaldin (Formel XXXVIII).

1,61 g (10 MM.) 1-Amino-8-tetralon werden in einem Bombenrohr mit 16 ccm methylalkoholisch-wäßriger 5-n Kalilauge und 5 ccm Aceton 2 Stunden auf 100° erhitzt. Die rotgefärbte Reaktionsflüssigung wird mit Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach Aufnahme in verdünnter Salzsäure wird die Lösung zur Entfernung indifferenter Stoffe ausgeäthert, mit Tierkohle geschüttelt und dann alkalisch gemacht. Der ausgeschiedene ölige Körper wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und die Ätherlösung der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 184—187° unter 17 mm Hg gehen 1,73 g peri-Trimethylenchinaldin ($C_{10}H_9$ ) als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die auch bei wiederholter Destillation nicht ganz farblos wird. Unter normalen Bedingungen zeigt das leicht bewegliche Öl keine Neigung zur Kristallisation.

Der Körper hat ausgeprägt basischen Charakter, bildet z. B. mit Mineralsäuren Salze, sowie ein Platindoppelsalz und ein Pikrat. Als tertiäre Base liefert er außerdem ein Jodmethylat.

Analysen: 1135 g Substanz gaben 7,49 ccm N_2 bei 16° und 952 mm Hg.

0,1323 g Substanz gaben 0,4132 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.

Ber. f. $C_{13}H_{13}N$, N = 7,65%; C = 85,25% u. H = 7,10%.
Gef. 7,71% 85,18% 7,15%.

Salze des peri-Trimethylenchinaldins:

Chlorhydrat: Das Chlorhydrat der Base stellt man am besten dar, indem man in ihre ätherische Lösung Chlorwasserstoff einleitet. Das ausfallende Salz ist aus Alkohol gut umkristallisierbar. Kleinkristalline Rhomboeder, leicht löslich in Wasser.

0,1431 g Substanz brauchten 6,53 ccm n/10 Natronlauge.

Ber. f. $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$ = 16,62%; gef. 16,66%.

Platindoppelsalz: In salzsaurer Lösung mit Platinchlorid versetzt, bildet peri-Trimethylenchinaldin ein gelbes Doppelsalz. Sternchenförmig angeordnete Nadeln.

0,0685 g Substanz gaben beim Verglühen 0,0172 g Pt.

Ber. f. $(C_{13}H_{13}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, Pt = 25,14%; gef. = 25,11%.

Pikrat: Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammengebracht ergibt die Base ein Pikrat, das gut aus Alkohol umzukristallisieren ist und lange, gelbe Nadeln bildet, F. 194° u. Zers.

Peri-Trimethylenchinaldin-Jodmethylat.

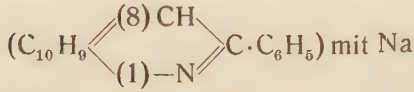
0,37 g (2 MM.) peri-Trimethylenchinaldin werden im Einschmelzrohr mit 1,5 ccm Methyljodid 2 Stunden auf 100° erhitzt. Der feste Kristallkuchen wird mit Äther verrieben und abgesaugt. Ausbeute: 0,56 g = 100% der Theorie an peri-Trimethylenchinaldinjodmethylat ($C_{13}H_{13}N\langle^{J}_{CH_3}$). Aus Alkohol oder Wasser kann das Salz gut umkristallisiert werden und bildet lange, gelbliche Nadeln, F. 198—199°.

CH-Bestimmung: 0,1710 g Substanz gaben 0,3237 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.

Ber. f. $C_{14}H_{16}NJ$, C = 51,69% u. H = 4,92%.
Gef. 51,63% 4,98%.

b) Peri-Trimethylen-α-phenylchinolin.

Auf die gleiche Weise wie mit Aceton reagiert das peri-Aminotetralon mit Acetophenon, und das entsprechende peri-Trimethylen-α-phenylchinolin kann auf die oben angegebene Weise in etwa gleicher Ausbeute erhalten werden. Die Aufarbeitung gestaltet sich insofern anders, als man die angesäuerte und zur Trockne gebrachte Reaktionsflüssigkeit in konz. Salzsäure aufnimmt, wobei das Basen-Chlorhydrat als sehr schwer lösliches Salz zurückbleibt. Nach Umkristallisieren des Chlorhydrates aus konz. Salzsäure wird das peri-Trimethylen-α-phenylchinolin



mit Natriumacetat in Freiheit gesetzt. Es fällt erst ölig, wird aber beim Reiben schnell fest. Durch Vakuumsublimation ist die Base leicht zu reinigen und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In Petroläther ist die Löslichkeit geringer, so daß man das Produkt daraus umkristallisieren kann und es so in regelmäßigen Prismen oder Würfeln erhält. F. 62°.

N-Bestimmung: 1248 g Substanz gaben bei 15° und 754 mm Druck 6,00 ccm N_2.

Ber. f. $C_{18}H_{15}N$, N = 5,71%; gef. = 5,65%.

Die mineralsauren Salze der Base sind weniger beständig als die des peri-Trimethylenchinaldins. Das Chlorhydrat, das aus konz. Salzsäure in schönen farblosen Nadeln kristallisiert, unterliegt schon an feuchter Luft z. T. der Hydrolyse. Wie das Methylhomologe bildet das peri-Trimethylen-α-phenylchinolin ein Platindoppelsalz (feine, hellgelbe Würfel) und ein Pikrat (lange, büschelförmig angeordnete Nadeln aus Alkohol, kein Schmelzpunkt).

Pt-Bestimmung: 0,1864 g Substanz gaben beim Trocknen bei 80° 0,0073 g H_2O ab.

Ber. f. $(C_{18}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$, H_2O = 4,00%; gef. = 3,92%.

0,1792 g trockne Substanz gaben beim Verglühen 0,0388 g Pt.

Ber. f. $(C_{18}H_{15}N)_2 \cdot H_6PtCl_6$, Pt = 21,68%; gef. = 21,65%.

Versuche, die peri-Trimethylenchinolin-Kondensation auch auf Aldehyde und Brenztraubensäure zu übertragen, ergaben schon ohne Kondensationsmittel feste, gelbe Reaktionsprodukte von neutralem Charakter, deren Aufklärung nicht versucht wurde. Mit cyclischen Ketonen, wie Cyclohexanon, konnte ich keine Reaktion erzielen.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.*)

I.

1. Peri-Dioxynaphthalin (1) wird durch Destillation im Hochvakuum für die katalytische Reduktion gereinigt (entgiftet). Es bildet mit Phosgen ein cyclisches Carbonat (2).

2. Peri-Tetralonol (3, 22) entsteht aus peri-Dioxynaphthalin mit nickelhaltigem Katalysator durch Druckreduktion schon bei 90 bis 120°. Peri-Tetralonol unterscheidet sich von den isomeren Tetralonolen physikalisch durch viel niedrigeren Schmelz- und Siedepunkt, durch abnorme Refraktion und Dispersion, durch Bildung schwer löslicher Alkalisalze und durch Violettfärbung mit Eisenchlorid und sonstige chemische Besonderheiten.

3. Peri-Tetralonol wird an der Phenolgruppe normal acetyliert und alkyliert (7, 8), und die Ketogruppe bildet mit Semicarbazid, Hydrazin und Hydroxylamin normale Ketonderivate (5, 6).

4. Das Oxim des peri-Tetralonols (6) wird durch Beckmannsches Umlagerungsreagenz in peri-Aminonaphthol (10) verwandelt (α-Naphthylaminumlagerung), statt, wie erwartet, in ein Lactam; dies ist vielleicht durch „Syn"-Konfiguration des Oxims (6, 12) erklärbar. Ebenso verhält sich das Oxim des Tetralonolmethyläthers (12).

5. Das Oxim des Tetralonols (6) wird durch Amalgamreduktion in 8, 1-Aminotetralol (16), das Azin des peri-Tetralonols (5) dagegen durch katalytische Reduktion in Ammoniak und 1-Tetralol (9) umgewandelt. Letztere Abnormität erklärt sich durch den leicht eintretenden, stufenweise verlaufenden thermischen Zerfall des 8, 1-Aminotetralols in Ammoniak und 1-Oxydialin (16 → 15 → 14) bzw. dessen Umwandlungsprodukte, z. B. 1-Tetralol (9) und 1-Naphthol (13).

6. Das Oxim des peri-Tetralonolmethyläthers (12) gibt den 8, 1-Aminotetralolmethyläther (17), der viel beständiger ist als das freie Aminotetralol und damit dem beständigen 5-Tetralylamin ähnelt.

7. Peri-(8, 1)-Tetralonol (3) wird durch Mineralsäuren in der Hitze z. T. in 8, 3-(2, 5)-Tetralonol (4) umgelagert.

*) Vergleiche die tabellarische Übersicht nach Seite 54.

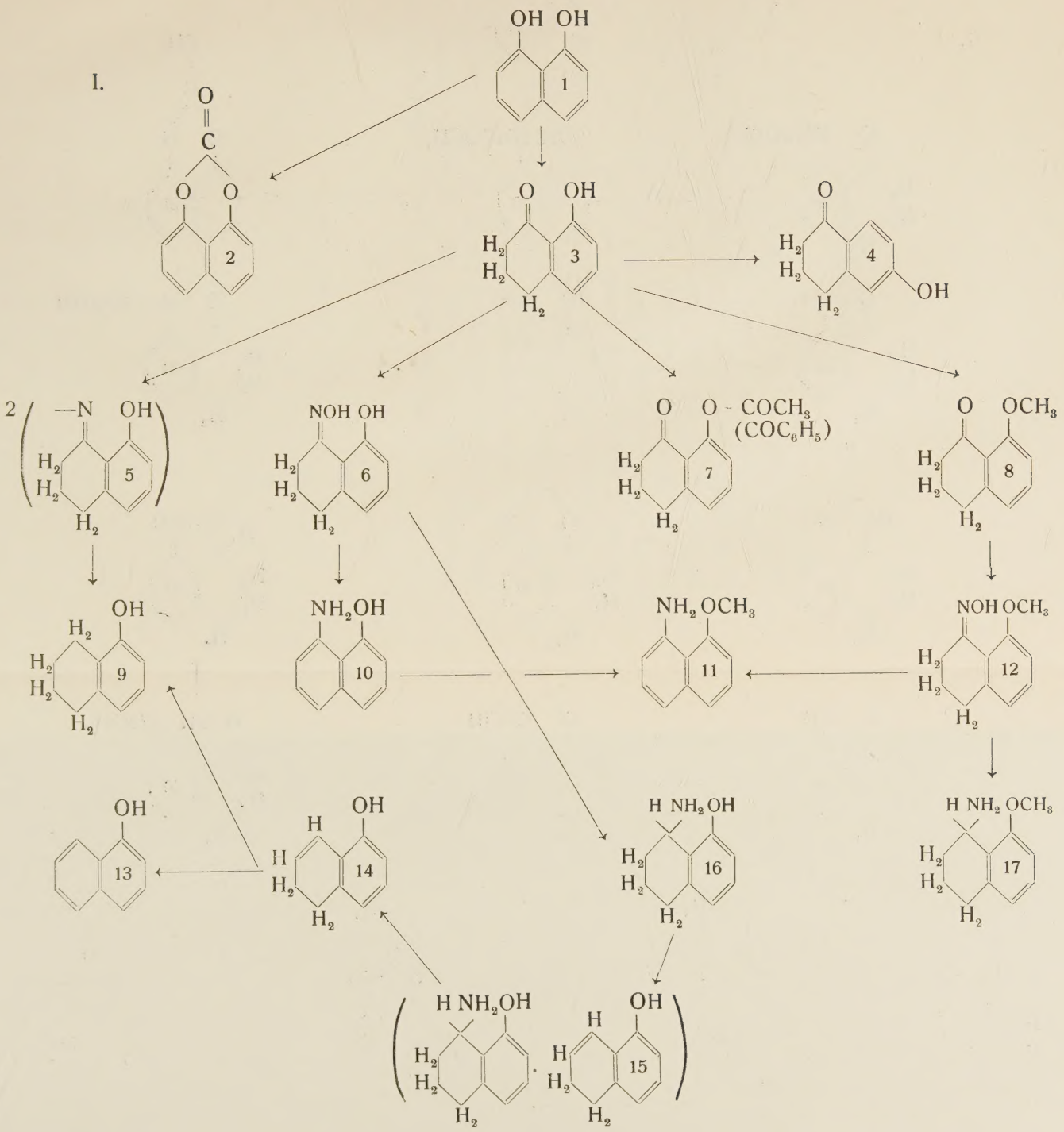
II.

1. Peri-Acetaminonaphthol (20) wird durch Destillation im Vakuum gereinigt (entgiftet). Bei der Destillation geht es aber im Widerspruch mit dem Schrifttum in das alkalibeständige, cyclische peri-Naphthoxazin (21) über, das durch ganz verdünnte Mineralsäure sehr leicht wieder zum reinen peri-Acetaminonaphthol aufgespalten wird.
2. Peri-Acetaminotetralon (19) entsteht leicht aus reinem peri-Acetaminonaphthol durch Druckreduktion in Gegenwart nickelhaltiger Katalysatoren. Durch saure Verseifung liefert es peri-Tetralonylamin (1, 8-Aminotetralon) (23).
3. Peri-Tetralonylamin (23) ist im Gegensatz zum peri-Aminonaphthol (18) leicht diazotierbar, die Diazolösungen lassen sich leicht zu Farbstoffen kuppeln (24) und leicht in peri-Tetralonol (22, 3) umwandeln.
4. Peri-Cyantetralon (26) entsteht glatt aus peri-Aminotetralon durch die Sandmeyersche Reaktion und gibt durch saure Verseifung peri-Tetraloncarbonsäure (28).
5. Peri-Tetraloncarbonsäure wird durch Acetylchlorid in ein „Crotolacton" (peri-Dihydronaphthalcarbonsäurelacton) (28), durch katalytische oder Amalgamreduktion aber in peri-Tetralolcarbonsäure (30) bzw. deren Lacton (27) verwandelt.
6. Peri-Tetraloncarbonsäure (29) gibt mit den Ketonreagenzien ringförmige Lactazone und Lactazame von großer Beständigkeit, die man auch als cyclische Anhydride der peri-Tetralonoximcarbonsäure, peri-Tetralonhydrazoncarbonsäure (31) usw. (32, 33) bezeichnen kann.
7. Peri-Aminotetralon kondensiert sich bei Gegenwart von Alkali mit Ketonen, welche die Gruppe —CH_2—CO— enthalten zu Chinolinderivaten, die als peri-Trimethylenchinoline bezeichnet werden (25) und strukturell dem Apomorphin nahestehen.

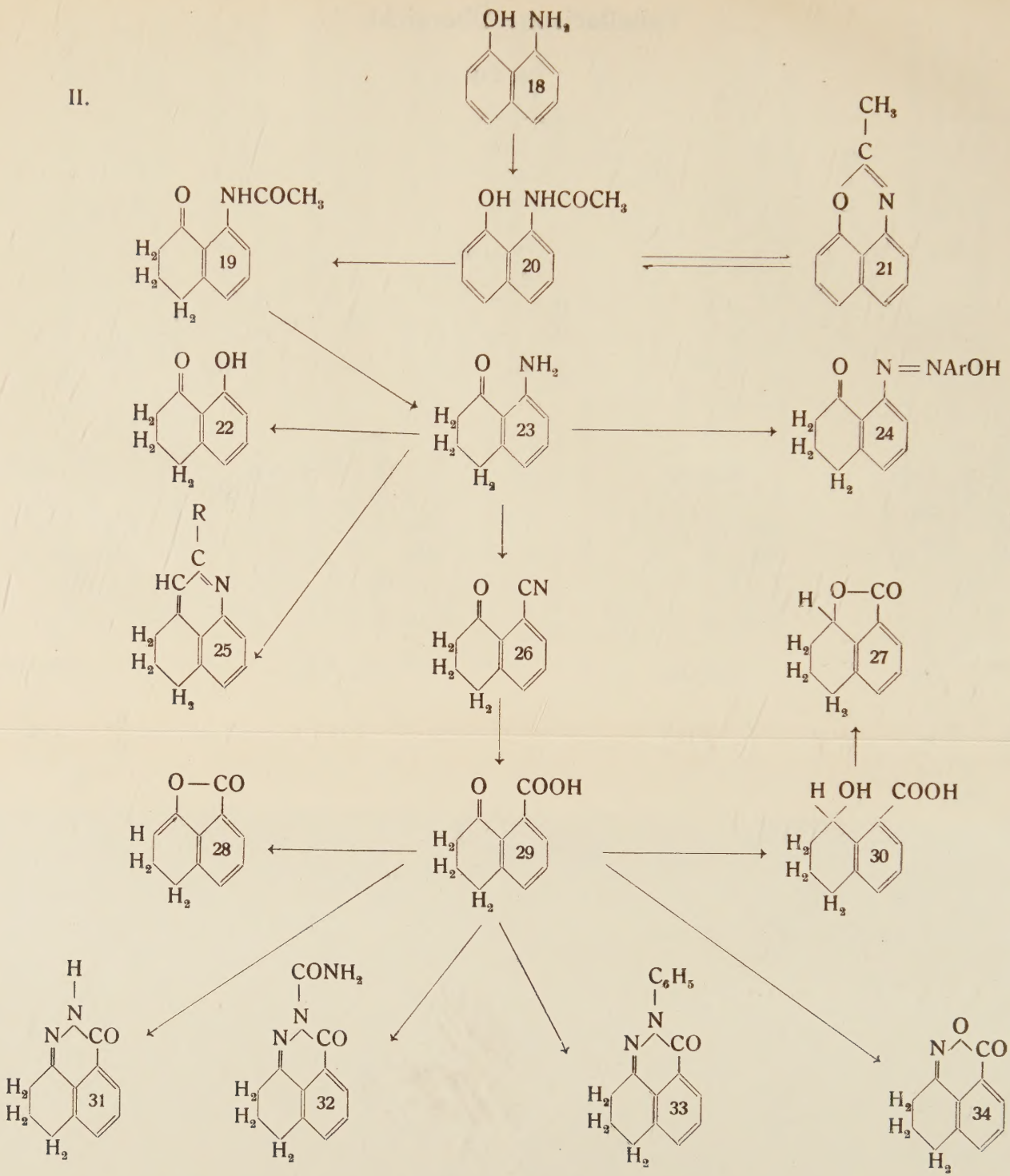
Am Schluß der Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Schroeter, unter dessen Leitung die Untersuchungen ausgeführt wurden, für die Überlassung des Themas und die allzeit fördernde Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Tabellarische Übersicht.

I.



II.


OH NH2
18
O NHCOCH3
19
OH NHCOCH3
20
CH3
C
O N
21
O OH
22
O NH2
23
O N=NArOH
24
R
C
HC N
25
O CN
26
H O—CO
27
O—CO
28
O COOH
29
H OH COOH
30
H
N
N CO
31
CONH2
N
N CO
32
C6H5
N
N CO
33
O
N CO
34

Lebenslauf.

Ich, Karl-Heinz W ä s c h e , evangelisch und arischer Abstammung, wurde am 4. Juni 1912 als Sohn des Kassierers Friedrich Wäsche und seiner Ehefrau in Berlin-Friedenau geboren.

Ab Oktober 1920 besuchte ich die Eckner-Oberrealschule zu Berlin-Mariendorf, die ich am 5. März 1931 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich dann dem Studium der Chemie, zuerst an der Universität Freiburg, dann in Berlin, wo ich bei Herrn Prof. Dr. G. S c h r o e t e r die beiden Verbandsexamen ablegte.

Seit November 1933 fertigte ich im Veterinär-chemischen Institut der Universität Berlin meine Doktorarbeit an, die ich im Januar 1936 abschließen konnte. Seitdem bin ich bei Herrn Prof. Dr. G. S c h r o e t e r als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Bodenstein, Friedländer, Hartmann, Leuchs, Mie, Nernst, Oltmanns, Orthmann, Schroeter, Staudinger, Vollmer, Wehnelt und Zintl.